

N° 2880
Série A,
N° Série 2013

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Marcel QUILLET

INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES

PROFESSEUR AU GRAND SÉMINAIRE DE SOISSONS

1^{re} THESE. — RECHERCHES BIOCHIMIQUES ET PHYSIOLOGIQUES SUR LES MUCILAGES DES CHAMPIGNONS SUPÉRIEURS.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1942, devant la Commission d'examen,

MM. COMBES *Président.*
PLANTEFOL. } *Examineurs.*
AUBEL }

IMPRIMERIE
DE L'ARGUS
9 à 17, rue St-Antoine
SOISSONS (Aisne)



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

MM.

Doyens honoraires .. M. MOLLIARD.
M. Ch. MAURAIN.
Doyen M. P. MONTEL, Professeur, Théorie des fonctions.

Professeurs honoraires	{	Léon BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
		AUGER.	Ch. FABRY.	CARTAN.
		DANGEARD.	Léon BERTRAND.	E. BOREL.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSCQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
		LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ	T Zoologie.	M. CURIE ...	Physique (P. C. B.).
L. BLARINGHEM	 T Botanique.	G. RIBAUD ..	T Hautes températures.
G. JULIA ...	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHAZY ..	T Mécanique rationnelle.
C. MAUGUIN .	T Minéralogie.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY ..	T Géométrie supérieure.	CROZE	T Physique théorique et Physique Céleste.
L. LUTAUD ..	T Géographie physique et Géologie dynamique.	DUPONT ...	T Théories chimiques.
G. BRUHAT ..	T Physique.	VALIRON ...	T Calcul différentiel et intégral.
E. DARMOIS .	T Enseignement de Physique.	BARRABÉ ...	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DEBIERNE.	T Physique générale et Radioactivité.	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
L. DUNOYER .	T Chimie physique.	F. PERRIN ..	Théories physiques.
M. JAVILLIER.	T Chimie biologique.	VAVON	T Chimie organique.
Henri VILLAT.	T Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS .	T Mathématiques générales.
Ch. JACOB ..	T Géologie.	CHATTON ..	T Biologie maritime.
P. PASCAL ..	T Chimie générale.	AUBEL	Chimie biologique.
M. FRÉCHET .	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	J. BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON	 T Astronomie.	Mme JOLIOT-CURIE	 Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN ..	T Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL ..	Biologie végétale (P. C. B.).
FOCH	T Mécanique expérimentale des fluides.	CABANNES ..	T Recherches physiques.
PAUTHENIER.	Physique (P. C. B.).	GRASSE	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).
DE BROGLIE .	T Théories physiques.	PRÉVOËT ..	Chimie organique.
CHRÉTIEN ..	Optique appliquée.	BOULIGAND	 Mathématiques.
FRENANT ...	T Anatomie et Histologie comparées.	CHAUDRON ..	Chimie (P. C. B.).
VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.	WYART ...	Minéralogie.
COMBES	T Physiologie végétale.	TEISSIER ...	Zoologie.
GARNIER	T Application de l'analyse à la géométrie.	MANGENOT ..	Biologie végétale (P. C. B.).
PÉRES	T Mécanique rationnelle.	P. AUGER ...	Physique.
HACKSPILL ..	T Chimie minérale.	MONNIER ..	Physiologie générale.
TOUSSAINT ..	Technique Aéronautique.	PIVETEAU ...	Géologie.
		ROCARD ...	Physique.
		H. CARTAN ..	Calcul différentiel.
		SCHAEFFER ..	T Physiologie générale.
		LAFFITTE ..	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire .. D. TOMBECK.

N° 2880
Série A,
N° Série 2013

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Marcel QUILLET

INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES
PROFESSEUR AU GRAND SÉMINAIRE DE SOISSONS

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES BIOCHIMIQUES ET PHYSIOLOGIQUES SUR LES MUCILAGES DES CHAMPIGNONS SUPÉRIEURS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1942, devant la Commission d'examen,

MM. COMBES *Président.*
PLANTEFOL. . . } *Examineurs.*
AUBEL }

IMPRIMERIE
DE L'ARGUS
9 à 17, rue St-Antoine
SOISSONS (Aisne)



RECHERCHES
BIOCHIMIQUES et PHYSIOLOGIQUES
sur les
MUCILAGES
des
CHAMPIGNONS SUPÉRIEURS

INTRODUCTION

I. — PRESENCE DE MUCILAGES DANS LE GROUPE DES EUMYCETES

Ce n'est pas une nouveauté de signaler la présence de matières mucilagineuses dans les thalles des Champignons supérieurs ; on les a remarquées, sans nul doute, dès que l'on s'est penché vers ces végétaux.

Dans les flores, on trouve plusieurs espèces mentionnées comme « gélatineuses » : la consistance molle et tremblottante des carpophores, l'intérieur du thalle, corné par temps sec, mais rempli tout entier, sous la pluie, d'une gelée plus ou moins visqueuse, ne pouvaient manquer d'attirer l'attention du mycologue ou même du simple amateur.

Ainsi, certains DISCOMYCÈTES : *Bulgaria inquinans* Fr. ; *Leotia lubrica*, etc...

Ainsi, parmi les BASIDIOMYCÈTES :

Les Auriculariacées : *Auricularia mesenterica* Fr. ; *Hirneola auricula judae*, Fr. ; Berk, etc...

Les Tremellacées : *Tremella mesenterica*, Fr. ; *T. lutescens*, Fr. ; *T. foliacea*, Fr. ; etc... ; *Guepinia helvelloides*, Fr. ; *Exidia glandulosa*, Fr. ; *E. truncata*, Fr. ; *Tremellodon gelatinosum* Pers.

Certaines Caloceracées : *Dacryomyces deliquescens* Duby ; *D. stillatus*, Fr., etc... ; *Calocera viscosa*, Fr.
etc..., etc..., pour ne citer que les espèces les plus communes en France.

Mais beaucoup plus nombreux sont les Champignons dont une partie seulement tend à se gélifier.

Pour certains BASIDIOMYCÈTES ANGIOCARPES (Gasteromycètes), c'est la partie moyenne de l'exoperidium qui, dès le plus jeune âge, se fourre d'une couche plus ou moins épaisse de matière translucide capable de se gonfler beaucoup à l'eau.

Ainsi, parmi les Phallacées :

Ithyphallus impudicus, Fr. ; *Mutinus caninus*, Fr., etc...

Parmi les Clathracées :

Clathrus cancellatus Tour. ; *Colus Hirudinosus* Cav., etc.

Parmi les Sclerodermatacées :

Astraeus (Geastrum) hygrometricum Pers. (d'après DE BARY [1]).

Parfois, ce sont les parois des logettes hyméniales qui se gélifient :

Ainsi, d'après DE BARY : *Hysterangium clathroides* Vitt. ; *Nidularia* Fr. ; *Cyathus* Hull. ; les hyphes épais du capillitium de nombreux Sclérodermes.

Très fréquemment, chez les HYMÉNOMYCÈTES, c'est la couche épidermique du chapeau (plus rarement du pied), qui donne par temps humide du mucilage : on trouve des espèces « visqueuses » ou « glutineuses » dans de nombreuses familles indigènes.

Ainsi, particulièrement : parmi les Volvariées, les Cortinariées, surtout parmi les Russulacées, les Hygrophoracées, les Botelacées. (1).

Souvent, enfin, c'est la couche externe des spores qui gonfle dans l'eau.

(1) Parmi les espèces les plus communes en France, on relève dans la flore de MAUBLANC [2]

chez les Amanités : *Amanita phalloides* (Fr.) Quel. ; *A. virosa* (Fr.) Q. ; *A. muscaria* (Fr.) Quel. ; *A. pantherina* (Fr.) Quel.

Mais on aurait grand tort de penser que ces mucilages n'existent que là où ils se manifestent au premier coup d'œil ; en réalité, comme l'ont montré de nombreux chercheurs, ils imprègnent les membranes de presque toutes les espèces étudiées, et on les a trouvés, avec une abondance relative, dans les extraits à l'eau bouillante faiblement alcaline ou neutre, et parfois dans les produits de leur hydrolyse partielle.

Ils sont désignés sous des noms divers : viscosine, mycétide, dextrane ou paradedxtrane, fongose, callose, sans qu'il soit possible de dire toujours s'il s'agit des mêmes substances ou de substances très différentes.

On les a signalés chez *Amanita phalloïdes*, *A. muscaria*, *Collybia velutipes* (BOUDIER) [5] ; chez *Boletus edulis* et *Fomes betulinus* (WINTERSTEIN) [6] ; chez *Claviceps purpurea*, *Polyporus officinalis*,

-
- chez les Volvariées : *Volvaria glocephala* (Fr.) Gill. ; *Pluteus cervinus* (Fr.) Quel.
chez les Strophariées : *Stropharia semiglobata* (Fr.) ; *S. coronilla* (Fr.) Quel. ;
S. aeruginosa (Fr.) Quel.
chez le Pholiotées : *Flamula lenta* (Fr.) Gill. ; *F. carbonaria* (Fr.) Quel. ; *F. gummosa* (Lasch.) Quel.
chez les Cortinariées : *Cortinarius praestans* (Cord.) Sacc. ; *C. Collinitus* (Fr.) ;
C. mucosus (Fr.) et de nombreux cortinaires dont FRIES a fait les sections des « Phlegmatium » et des « Myxatium ».
chez les Entolomées : *Clitopilus prunulus* (Fr.) ; *Entoloma clypeatum* (Fr.) Quel.
chez les Collybiées : *Collybia velutipes* (Fr.) Quel.
chez les Tricholomées : *Tricholoma portentosum* (Fr.) Quel. ; *T. equestre* (Fr.) Quel. ; *T. albobrunneum* (Fr.) Quel. ; *T. flavobrunneum* (Fr.) Quel. ;
T. columbetta (Fr.) Quel.
chez les Russulacées : *Lactarius deliciosus* (Fr.) ; *L. controversus* (Fr.) ; *L. plumbeus* (Fr.) et de nombreux lactaires que QUELET [3] groupe dans la section des « Glutinosi ». De nombreuses espèces de Russules que R. MAIRE [4] groupe dans les sections des « Heterophyllae », « Ingratae », « Fragiles », « Polychromæ », « Alutacæ ».
chez les Hygrophoracées : *Hygrophorus cossus* (Fr.) ; *H. gliocyclus* (Fr.) ; *H. chrisodon* (Fr.) ; *H. russula* (Fr.) ; *H. pudorinus* (Fr.) ; *H. olivaceoalbus* (Fr.) ; etc...
chez les Paxillacées : *Paxillus involutus* (Fr.) ; *Confidius viscosus* (Fr.) ; *G. glutinosus* (Fr.) ; etc...
chez les Boletacées : *Boletus luteus* (Fr.) ; *B. elegans* (Fr.) ; *B. viscidus* (Fr.) ; *B. granulatus* (Fr.) ; *B. bovinus* (Fr.) ; *B. variegatus* (Fr.) ; *B. badius* (Fr.) ; etc...

Psalliota campestris, etc... (TANRET) [7] ; dans les membranes de plusieurs Champignons étudiés par MANGIN [8] (cf. plus loin) ou par ZELLNER [9] et ses collaborateurs (1), etc..., etc...

Bref, des mucilages ont été trouvés dans presque toutes les familles et tous les genres ; et il est vraisemblable qu'il n'y a guère d'espèce qui n'en renferme sous une forme ou sous une autre.

2. — HISTORIQUE

Cependant, alors que dans la plupart des grands groupes des végétaux supérieurs de très nombreux travaux, parus dans les vingt dernières années, ont précisé quelque peu nos idées sur la nature des glucides colloïdaux issus de leurs membranes, on ne trouve que des indications sommaires, fragmentaires et souvent anciennes pour les Champignons.

E. BOUDIER (1886 [10]), est le premier qui ait fait autre chose que de signaler ces mucilages. Il chercha à les extraire par ébullition en milieu alcalin, puis à les caractériser par rapport à ce que l'on savait des matières pectiques et des gommes.

Il n'obtint pas l'acide pectique de FRÉMY [11] par traitement à la potasse, mais distingua dans ses extraits deux sortes de polyholosides : la « viscosine », mal coagulée par le carbonate de plomb ou l'acétate neutre (se rapprochant à ce point de vue des gommes) ; et la « mycétide », plus aisément coagulable, plus visqueuse et plus hygroscopique.

E. WINTERSTEIN (1893) [12] isola des membranes de *Boletus edulis*, par hydrolyse ménagée, en présence de 2,5 % d'acide sulfurique, un polyholoside non réducteur, précipitable par l'alcool, donnant

(1) Ces auteurs signalent la présence de polyholosides dans les espèces suivantes (dans l'ordre de leurs communications, et avec les dénominations utilisées) : *Hypholoma fasciculare* ; *Armillaria mellea* ; *Polyporus betulinus* ; *Lactarius scrobiculatus* ; *Hydnum ferruginosum* ; *Polyporus applanatus* ; *Lenzites saepiaria* ; *Exidia auricula-judae* ; *Scleroderma vulgare* ; *Polyporus crassipes* ; *Lactarius rufus* ; *Lactarius pallidus* ; *Amanita muscaria* ; *Hydnum versipille* ; *Boletus cavipes* ; *Calocera viscosa* ; *Lentinus squamosus* ; *Ganoderma lucidum* ; *Hydnum imbricatum* ; *Cantharellus clavatus* ; *Polystictum velutinum*.

uniquement du glucose à l'hydrolyse complète et qu'il appela « paradextrane », puis de *Polyporus betulinus*, une « para-isodextrane », fortement dextrogyre ($[\alpha]_D = + 240^\circ$) en épuisant le thalle par une liqueur alcaline. (6 % de soude). La paradextrane ne contient elle aussi que du glucose.

L. MANGIN [13], vers la même époque, ayant mis au point une méthode histochimique pour reconnaître les matières pectiques (rouge de ruthénium) et la callose (bleu coton), signala que ces substances étaient fréquentes dans les membranes.

Les matières pectiques existeraient d'après lui dans l'*Agaric champêtre*, le *Bolet pourpre*, la *Chanterelle* ; elles seraient associées à la callose chez certains *Corticés* et chez les *Coprins*.

La callose, seule, aurait été trouvée chez les Champignons lignicoles : *Polyporus*, *Daedalea*, *Trametes*.

Pour les Ascomycètes, la callose serait seule chez les *Pezizes* et les *Pyrenomycètes*, elle serait parfois aussi associée à un mucilage d'allure pectique : dans *Bulgaria inquinans*, par exemple.

C. TANRET (1897) [14], retira de *Claviceps purpurea*, *Polyporus officinalis*, *Psalliota campestris*, *Boletus edulis*, par décoction en milieu alcalin, un polyholoside livrant uniquement du glucose à l'hydrolyse, et qu'il appela « fongose ».

A. URLANDER et B. TOLLENS (1907) [15] obtinrent, par simple cuisson en milieu aqueux de *Bulgaria inquinans*, un polyholoside du même genre ne donnant que du glucose à l'hydrolyse ; mais en traitant ensuite les membranes par 8 % d'acide sulfurique, pendant 10 heures d'ébullition, ils caractérisèrent dans les produits de désagrégation : le galactose, le mannose, du furfurool et du méthylfurfurool.

WICHERS et B. TOLLENS publièrent en 1910 [16], en utilisant une méthode de dosage des pentoses par le furfurool mise récemment au point par LEFEVRE et TOLLENS [17], une liste de 15 espèces traitées par eux et la proportion de « pentosane » qu'ils pensaient avoir ainsi mis en évidence (de 2,5 à 5,5 % du poids sec, ordinairement).

J. ZELLNER et ses collaborateurs [18], analysèrent de 1904 à 1935 un grand nombre de Champignons, s'efforçant de déterminer les substances qu'ils en retiraient par des épuisements systématiques. Ils s'intéressèrent surtout aux tannins, aux acides organiques, aux glucides

à petite molécule, etc... ; et les mucilages ne sont qu'exceptionnellement étudiés dans les vingt-trois notes publiées ; cependant, on peut trouver des indications intéressantes concernant le mucilage entraîné par l'alcool de *Boletus cavipes* et les mucilages hydro-solubles de neuf autres espèces de Champignons.

Leurs résultats peuvent se résumer dans le tableau suivant :

ESPECES	RESIDU DE LA			AUTEURS	DATE
	EXTRAIT ALCOOLIQ.	EXTRAIT AQUEUX	MEMBRANE		
	Prod. identifiés dans les hydrolysats :				
<i>Lactarius scrobiculat.</i>		mannose (?)		J. ZELLNER	1915
<i>Lenzites saepiaria</i>			glucose mannose	id	1917
<i>Exidia auric.-jud.</i>		mannose	pentose et méthylpent.	id	id
<i>Scleroderma vulgare</i>		mannose		id	1918
<i>Polyporus hispidus</i>			glucose et pentose ?	id	1919
<i>Hydnum versipille</i>		méthylpent ? glucose pentose ?		L. BARD et J. ZELLNER	1923
<i>Boletus cavipes</i>	glucose			N. FRÖSCHL J. ZELLNER	1928
<i>Calocera viscosa</i>		mannose		N. FRÖSCHL J. ZELLNER	id
<i>Lentinus squamosus</i>		glucose		J. ZELLNER E. ZIKMUNDA	1930
<i>Ganoderma lucidum</i>		glucose pentose ?		L. LUCAS J. ZELLNER	1933
<i>Cantharell. clavatus</i>		glucose pentose ?		id	id
<i>Polystictum velutinum</i>		glucose		O. RUTHER J. ZELLNER	1935

Les glucides isolés sont ordinairement des polyholosides très résistants, dans lesquels le glucose et le mannose semblent l'élément prépondérant. Du furfurol ou du méthylfurfurol, interprétés comme venant de pentoses, existent dans les hydrolysats.

Lenzites saeparia et *Polyporus hispidus*, n'ayant pas abandonné de mucilage dans les traitements aqueux, les membranes furent hydrolysées directement et livrèrent les mêmes sucres.

Si nous joignons à ces données, les observations de N. J. PROSKURIakov (1926) [19], sur la présence dans les membranes de *Polyporus betulinus* et de *Lactarius volemus*, de glucides hydrolysables en glucose à côté de la chitine, nous aurons rassemblé tous les renseignements concernant les mucilages des Champignons supérieurs, publiés à notre connaissance, à l'heure où nous faisons connaître les résultats de nos premières recherches sur *Auricularia mesenterica* et *ithyphallus impudicus*, en 1931 et 1932. (H. COLIN et M. QUILLET) [20].

C'est, on le voit, fort peu de chose ; surtout si l'on tient compte des critiques qui viennent aussitôt à l'esprit :

C. Van WISSELINCH [21] a montré que la prétendue réaction « caractéristique » de la callose était donnée aussi par la chitine si fréquente chez les Eumycètes ; et L. LUTZ [22], qu'une cellulose partiellement dégradée pouvait se colorer comme les matières pectiques par le rouge de ruthénium, il y a donc lieu de ne pas accepter sans contrôle les affirmations de MANGIN.

Les acides uroniques donnent du furfurol dans les conditions prévues par les expérimentateurs, il faut donc se demander aussi si les pentoses de WICHERS et TOLLENS ou de ZELLNER sont bien réels et s'il n'y a pas à leur place de ces noyaux uroniques ordinairement présents dans les mucilages des autres végétaux.

Ce qu'il y a de positif à retenir de cette littérature, c'est :

1°) La fréquence du glucose et du mannose comme élément dominant dans les mucilages extraits des membranes ou dans les membranes elles-mêmes.

2°) La constitution, sans doute assez variable, de ces substances qui se laissent extraire, se coagulent par les sels minéraux lourds et s'hydrolysent de façons fort diverses.

La polymérisation en molécules plus ou moins grosses n'est vraisemblablement pas la seule raison de ces différences. Jamais aucun

rendement, ni aucune marche d'hydrolyse ne nous assurent que les glucides identifiés soient les seuls que l'on puisse en retirer et tout porte à croire que nous n'avons que des renseignements très partiels.

Nous sommes évidemment loin des résultats très poussés obtenus au cours des dernières années dans le domaines des Plantes vasculaires et des Algues.

La comparaison n'est pas inutile :

C'est elle, tant l'indigence de nos renseignements apparaît ainsi criante, qui nous a conduit à nous intéresser aux Champignons. Ce furent ces résultats qui nous guidèrent aussi dans nos recherches. Faute d'autres indications, il était naturel que nous nous inspirions des travaux effectués dans les domaines voisins, sur les matières analogues, issues elles aussi des membranes, et que l'on trouvait groupées sous les dénominations assez imprécises (interchangeables parfois dans les comptes-rendus) de pectines, d'hémicelluloses, de mucilages et de gommés.

3. — RESUMÉ DES RESULTATS RECENTS OBTENUS DANS QUELQUES GROUPES DE PLANTES VASCULAIRES ET CHEZ LES ALGUES

Les tissus des *Plantes vasculaires* et des *Algues* renferment de multiples substances, originaires de la membrane, que l'on peut extraire par simple ébullition en milieu aqueux : neutre ou faiblement alcalin

Tantôt elles PRÉEXISTAIENT au voisinage des parois à l'état de gel plus ou moins diffus et provenaient d'une hydrolyse partielle de certains des constituants des membranes :

d'une hydrolyse diastasique naturelle : ce sont les *pectines* et les *mucilages* divers,

d'une hydrolyse pathologique : les *gommés*.

Tantôt elles entraient à titre d'ÉLÉMENT INTÉGRANT dans la structure même de la paroi et y étaient associées à la cellulose ou à des produits très divers : telles sont les *pectoses* et les *hémicelluloses*.

Les Algues sont riches en substances de cette nature :

Les gaines mucilagineuses et les zoogléés des Bactéries, des Algues unicellulaires et filamenteuses,

L'algine (1), la fucine et la fucoïdine des Algues brunes ; l'agar-agar et le carragahen des Floridées marines ; les mucilages divers des Floridées d'eau douces (2) et des Algues bleues (3), constituèrent un matériel de choix pour les chercheurs.

Dans les plantes supérieures :

Les mucilages des cellules spécialisées de certaines Malvacées, de certaines Labiées, des tubercules d'Orchidées,

Les mucilages des parois de certaines graines : Lin, Plantain, Coing, Trigonelle, Choux, Passerage, de l'écorce d'Orme, l'hémicellulose des téguments de la graine d'Avoine, la gomme arabique, la gomme adragante, la gomme de cerisier, les pectoses de la racine de Betterave sucrière, de la tige de Lin, du Navet, de l'Oignon, les pectines de la pulpe ou de l'écorce de nombreux fruits : Fraise, Groseille, Orange, Citron, Pomme, etc..., furent l'objet de recherches récentes, approfondies et fort instructives (4).

Certes, toutes ces matières sont loin d'être également connues. Cependant, malgré la variété et la complexité de leur structure chimique, les innombrables travaux qu'elles ont suscités font ressortir entre elles un indiscutable air de famille ; une analogie et des termes de transition tels que l'embarras de certains auteurs modernes est parfois grand, lorsqu'ils s'efforcent de maintenir entre elles les distinctions de la classification courante, créées à une époque où la nature chimique de ces substances était encore en grande partie ignorée (G. KLEIN [26] et A. G. NORMAN [27] p. ex.).

Les liqueurs d'extraction aqueuse sont toutes des pseudo-solutions visqueuses, coagulables par les sels minéraux lourds, actives sur la lumière polarisée.

A l'analyse, les molécules se révèlent toutes comme des glucides complexes dont l'hydrolyse acide, assez pénible, livre ordinairement

(1) 30 % du poids sec des frondes d'après P. RICARD [23].

(2) J. AUCIER, Constitution et Biologie des Floridées d'eau douce [24], Paris 1934 (Thèse de doctorat).

(3) J. PAYEN, Recherches biochimiques sur quelques cyanophycées [25], Paris 1937 (Thèse de doctorat).

(4) Voir bibliographie abondante dans G. KLEIN et A. G. NORMAN (jusqu'en 1937).

plusieurs sucres simples : surtout le galactose, l'arabinose, le mannose, le glucose ; et quelquefois le xylose, le rhamnose ou le fucose.

Mais l'unité de groupe n'est pas là principalement : il provient d'un glucide typique, toujours présent, dont l'importance et la généralité dans toutes ces substances n'a été découverte que récemment : l'*acide uronique* (1).

Cet acide (dérivé des « oses » par oxydation de la chaîne alcool primaire), constitue ordinairement un noyau résistant, non réducteur, plus solide que le reste de la molécule, sur lequel sont greffés en étoile ou en chaînes linéaires plus ou moins longues, les sucres simples et les radicaux divers qu'une hydrolyse partielle a détachés d'abord.

Chimiquement (autant qu'on puisse le déduire d'études qui en sont encore à leurs débuts), malgré leur nombre et la proportion pondérale parfois considérable dans la molécule, les sucres mentionnés plus haut font donc un peu l'effet de satellites dépendants du noyau uronique, et les substances qui nous occupent nous apparaissent, avant tout, comme des « poly-uronides ».

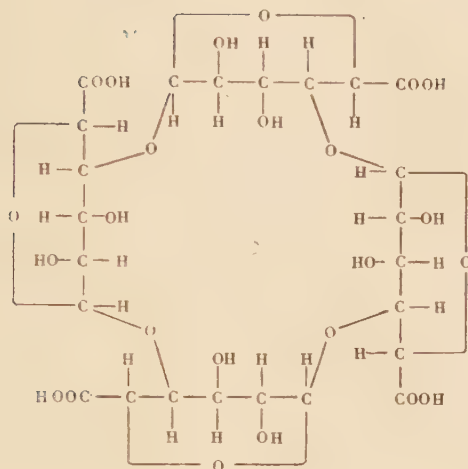
Ces noyaux se présentent d'ailleurs sous des aspects divers suivant les corps analysés :

Dans les matières pectiques, où ils ont été isolés pour la première fois par F. EHRLICH et ses collaborateurs [30], les acides uroniques formeraient d'après ces auteurs un noyau *tétra-galacturonique*, possédant quatre radicaux carboxyles libres et organisé en cycle fermé : la chaîne pseudo-aldéhydique de l'un des acides se fixant sur un radical alcoolique du voisin. (EHRLICH et SOMMERFELD [31] ; NANGI, PATON et LING [32]. (*Fig. 1, p. 15*).

Deux carboxyles seraient salifiés par du calcium et du magnésium, deux autres estérifiés par de l'alcool méthylique (Th. v. FALLENBERG [33]).

Deux molécules d'acide acétique complèteraient l'ensemble (F. EHRLICH [34]), pour constituer le « pectate calcomagnésien » mélangé dans l'hydrato-pectine à un arabino-holoside lévogyre.

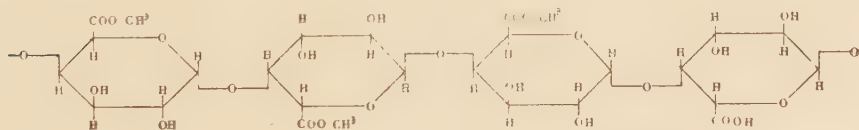
(1) Seuls les mucilages du *Salep*, uniquement composé de mannose (PRINGSHEIM et LISS [28] et de *Trigonella foenum*, composé de mannose et de galactose (KLAGES et NIEMANN) [29], semblent faire exception, pour le moment.



Cet édifice complexe a été trouvé sous des formes comparables dans les produits les plus divers : pectines des tiges de *Lin* (EHRlich et SCHUBERT [35], de l'*Oignon*, du *Navet* (NORRIS et SCHRYVERS [36]), de la pulpe ou de l'écorce de nombreux *fruits* (EHRlich et KOSMAHLy [37], BOWMANN et Mc. KIMUS [38]). Il a été longtemps considéré comme caractéristique des matières pectiques.

Cependant, les travaux plus récents de MARK et MEYER [39], et surtout de F. A. HENGLEIN et son école [40], tendent à montrer qu'en réalité le noyau tetra-uronique d'EHRlich correspond à un produit profondément dégradé et son hydrato-pectine à un mélange.

Les matières pectiques seraient essentiellement constituées, d'après eux, par une très longue chaîne linéaire de « restes » galaecturoniques (P. M. de l'ordre de 100.000), dont les carboxyles seraient partiellement estérifiés par de l'alcool méthylique.



Dans les mucilages, les héli-celluloses et les gommés, le noyau uronique est de structure différente. Souvent aussi il est formé d'autres acides que l'acide galaecturonique.

C'est l'acide *glucuronique* que l'on a retrouvé associé au glucose

dans le mucilage de certaines bactéries : *Diplococcus pneumoniae*, p. ex. (B. WALTHER et F. GEBEL [41]).

C'est l'acide *mannuronique* dans l'algine des algues brunes ; le noyau paraît être un acide poly-uronique linéaire et il semble bien démontré qu'il ne contient pas d'autre glucide dans sa molécule (P. M. 15.000) P. RICARD [42] ; NELSON et CRETCHER [43] ; BIRD et HAAS [44] ; SCHOEFFEL et K. P. LINK [45] ; KRINGSTAD et G. LUNDE [46] ; HEEN (E.) [47].

Dans de nombreuses plantes supérieures, l'acide uronique semble s'unir à une molécule de sucre simple pour former le noyau résistant dit « *aldo-bionique* », sur lequel se greffent en longues chaînes linéaires les sucres existant dans la molécule et plus faciles à détacher par l'hydrolyse.

Dans le mucilage de la graine de Lin, le noyau aldo-bionique est constitué par le binôme rhamnose-ac. galacturonique et le reste de la molécule par du galactose, de l'arabinose, et de l'alcool méthylique (ANDERSON et CROWDER [48]).

Les mucilages de la graine de *Plantago psyllium*, de *Cydonia vulgaris* semblent avoir une constitution analogue (ANDERSON et FIREMAN [49]) ; RENFREW et CRETCHER [50] ; de même le mucilage tiré d'*O-puntia* (SAND et KLASS [51]).

C'est le même groupement : rhamnose-ac. galacturonique que l'on trouve encore dans l'écorce d'*Ulmus fulva*, mais joint au galactose et au rhamnose (ANDERSON [52]).

Dans les téguments de l'avoine et dans la gomme arabique (due comme on le sait à une sécrétion pathologique de la membrane tissulaire de certaines *Papillonacées exotiques*), c'est un groupement un peu différent, mais de même forme : le binôme aldo-bionique : galactose-ac. glucuronique que l'on a mis en évidence.

Il est associé au xylose et à l'arabinose dans le mucilage de l'avoine (E. ANDERSON et P. W. KRZNARICH [53]) ; au galactose, à l'arabinose et au rhamnose dans la gomme arabique (BUTLER et CRETCHER [54]) ; (J. NORMAN [55]).

Cependant, dans la gomme, apparemment toute voisine de l'*Astragale* (NORMAN [56]), on trouve un noyau hexauronique ; et dans la gomme de cerisier (BUTLER et CRETCHER [57]), un noyau di-galacturonique sur lequel se greffent en une longue file : 3 molécules de mannose, 6 molécules de xylose et 8 molécules d'arabinose, etc..., etc...

Cette simple énumération montre, si les indications sont exactes, à quelle variété de formes et de nature, il faut s'attendre dans la constitution de ces noyaux uroniques.

Certes, il faut bien se garder de traiter trop facilement ces milieux biologiques colloïdaux très complexes, très difficiles à démêler et à purifier, comme si l'on avait affaire à quelque principe immédiat, cristallisé, de la chimie théorique : d'établir prématurément des formules de constitution, ou de croire trop vite que les produits catalogués au sortir de l'hydrolyse appartiennent à un composé unique, alors qu'il s'agit peut-être dans la nature d'un véritable mélange, comme l'avait fait très justement remarquer H. COLIN dès 1936, à propos des pectines de Betterave (H. COLIN et A. CHAUDUN [58]).

Il est donc bien probable que ces premiers résultats auront à subir dans l'avenir de multiples retouches.

Cependant, si l'on se rappelle qu'il y a vingt-cinq ans, on ne connaissait guère que les sucres simples extraits des produits que nous venons de passer en revue, en dépit des lacunes et des erreurs inévitables, il nous est permis de constater les progrès considérables effectués dans le domaine des Plantes vasculaires et des Algues.

Pour les Champignons, nous en sommes à peu près au stade où nous nous trouvions pour les autres groupes, avant les travaux d'EHR-
LICH : en présence d'indications partielles sur les sucres, ignorant tout des matières uroniques, et de la structure d'ensemble des mucilages.

4. — DIFFICULTÉ ET INTERET DE L'ETUDE DES MUCILAGES DES CHAMPIGNONS. — PLAN DE L'EXPOSÉ DE NOS RECHERCHES

Certes, on imagine aisément les raisons de ce retard : il n'était que trop naturel, pour essayer de voir un peu clair dans la composition chimique des glucides colloïdaux complexes, issus de la membrane, de s'adresser d'abord pour les étudier, aux végétaux susceptibles de fournir un matériel abondant et facile à extraire.

Or, les mucilages de Champignons ne présentent aucun de ces avantages. S'il est relativement facile de recueillir quelques exemplaires d'une espèce qu'on désire décrire ou caractériser, il est souvent presque impossible d'en amasser la quantité (plusieurs kilogs),

suffisante pour permettre l'extraction des quelques dizaines de grammes nécessaires à une étude chimique un peu poussée...

...Faut-il ajouter que ce matériel a la fâcheuse réputation d'être d'un maniement particulièrement délicat ?...

Il nous a cependant semblé qu'il valait la peine de tenter cette étude, au moins pour quelques exemplaires les plus courants des Champignons supérieurs, et, même au risque de ne faire qu'amorcer nos recherches, d'essayer de combler ainsi partiellement une lacune évidente de notre documentation.

Les Champignons, dont la physiologie est si différente de celle des autres végétaux : dépourvus qu'ils sont de chlorophylle, élaborant tréhalose et glycogène comme glucides essentiels de leurs tissus vivants, sécrétant la chitine comme constituant spécifique de leurs membranes, pouvaient nous réserver quelques surprises dans l'étude de leurs mucilages propres.

Peut-être aurions-nous même la chance, dans ce domaine nouveau, de trouver quelqu'indication sur l'origine de ces substances en comparant à leurs analyses celles des membranes adjacentes.

Notre programme idéal était facile à tracer :

Faire un inventaire aussi précis que possible des sucres simples que l'on peut extraire de quelques mucilages non étudiés encore, afin de contrôler les données anciennes ou en apporter de nouvelles.

Nous rendre compte spécialement de la présence des acides uroniques dans ces mucilages et essayer de les identifier.

Aller plus loin peut-être, et prudemment, nous efforcer de nous faire une idée de la structure d'un de ces noyaux uroniques et de la molécule glucidique totale.

Analyser enfin les membranes adjacentes et en tirer quelques conclusions.

Programme évidemment très vaste et trop ambitieux, mais que nous avons eu la chance de pouvoir réaliser cependant dans ses parties essentielles au cours de dix années de recherches, souvent interrompues de 1930 à 1940, aux heures laissées libres par d'autres travaux.

Les espèces de Champignons auxquelles nous nous sommes adressé viennent toutes de l'Île-de-France, la seule région qu'il nous était possible d'explorer : *Auricularia mesenterica*, *Tremella mesenterica*,

Ithyphallus impudicus et une dizaine d'autres espèces « *gélatineuses* » ou non.

D'où les trois parties de notre exposé, d'importance inégale d'ailleurs.

I^{re} PARTIE

LES MUCILAGES D'AURICULARIA MESENERICA ET DE TREMELLA MESENERICA

II^e PARTIE

LE MUCILAGE DE LA VOLVE D'ITHYPHALLUS IMPUDICUS

III^e PARTIE

INDICATIONS SUR LA NATURE DU MUCILAGE DE QUELQUES AUTRES ESPÈCES
DE CHAMPIGNONS

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Qu'il me soit permis, avant de commencer cet exposé, d'adresser à M. COMBES, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, l'expression de mes sentiments de respectueuse gratitude pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider cette soutenance de thèse.

Je suis heureux d'avoir l'occasion de dire, ici, tout ce que je dois à M. le Chanoine H. COLIN, Membre de l'Institut, qui fut mon guide dans mes premiers essais au laboratoire de l'Institut Catholique de Paris, et ne cessa de me conseiller avec le plus grand dévouement au cours de ce travail, dont l'idée première lui revient.

Ma reconnaissance va encore à mes supérieurs qui permirent cette étude, à mes parents, confrères et amis, qui me soutinrent de leur affection et m'aidèrent de leurs remarques.

J'adresse enfin un bien cordial merci à tous ceux, qui, modestement peut-être, mais de façon efficace, voulurent bien me faciliter le travail matériel souvent fastidieux de ces longues recherches.

PREMIERE PARTIE

LES MUCILAGES
de
AURICULARIA MESENERICA
et de
TREMELLA MESENERICA

PREMIERE SECTION

LES MUCILAGES
de
AURICULARIA MESENERICA

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

1. — DONNÉES SYSTEMATIQUES ET MORPHOLOGIQUES

Auricularia mesenterica est une espèce trop connue pour qu'il soit nécessaire d'en reprendre ici la description détaillée.

L'étude la plus récente est celle de NEUHOFF (1924) [59], dans laquelle on trouve une abondante bibliographie.

La première description en a été faite par DICKSON en 1785 [60] ; c'est EL. FRIES qui lui a donné le nom qui est resté (1838) [61].

Ce Champignon est pris pour type de la famille des AURICULARIACÉES, groupe des *Protobasidiomycètes*.

Le tableau ci-dessous résume d'après A. MAUBLANC [62], les caractères distinctifs des principales familles de ce petit groupe de Basidiomycètes inférieurs, dont le propre est d'avoir des *basides cloisonnées*.

De nombreuses espèces sont gélatineuses et plusieurs nous retiendront.

CLASSIFICATION DES PROTOBASIDIOMYCETES

d'après A. MAUBLANC

A) BASIDE CLOISONNEE TRANSVERSALEMENT.

- | | |
|--|------------------|
| 1) Champignons parasites des plantes supérieures,
Des probasides | UREDINALES |
| 2) Champignons non parasites des plantes supérieures.
Ordinairement saprophytes | AURICULARIALES |
| a) Réceptacle en croûte étalée, vivant en général sur les Cochenilles probasides + ou — nettement différenciées | Septobasidiacées |
| b) Réceptacle gélatineux, de forme variable, hymenium nu, baside naissant directement sur le mycelium.
Type : <i>Auric. mesenterica</i> (Fr.) | Auriculariacées |
| c) Réceptacle en tête arrondie, clos au début, pulvérulent à la maturité, spores internes.
Genre : <i>Ecchyna</i> (Fr.) | Ecchynacées |

B) BASIDE CLOISONNEE EN LONG.

- | | |
|---|--------------|
| Réceptacle gélatineux ou céracé, de forme très variable, hymenium nu | TREMELLALES |
| Une seule famille | Tremellacées |
| Nombreux genres : <i>Tremella</i> (Fr.) ;
<i>Exidia</i> (Fr.) ; <i>Tremellodon</i> Pers. ;
<i>Sebacina</i> Tul., etc... | |

Auricularia mesenterica est un Champignon à chapeau sessile, gélatineux et tremblottant par temps humide, mince et coriace (ressemblant à *Stereum*), par temps sec.

Il forme ordinairement sur les souches où on le rencontre, un tapis charnu de conques molles, dimidiées, largement festonnées, imbriquées les unes sur les autres.

La face supérieure convexe est gris cendré ou brunâtre, finement tomenteuse et zônées ; les poils sur les bords peuvent être d'un beau blanc, mais foncent rapidement avec l'âge.

AURICULARIA MESENERICA

Pl. I

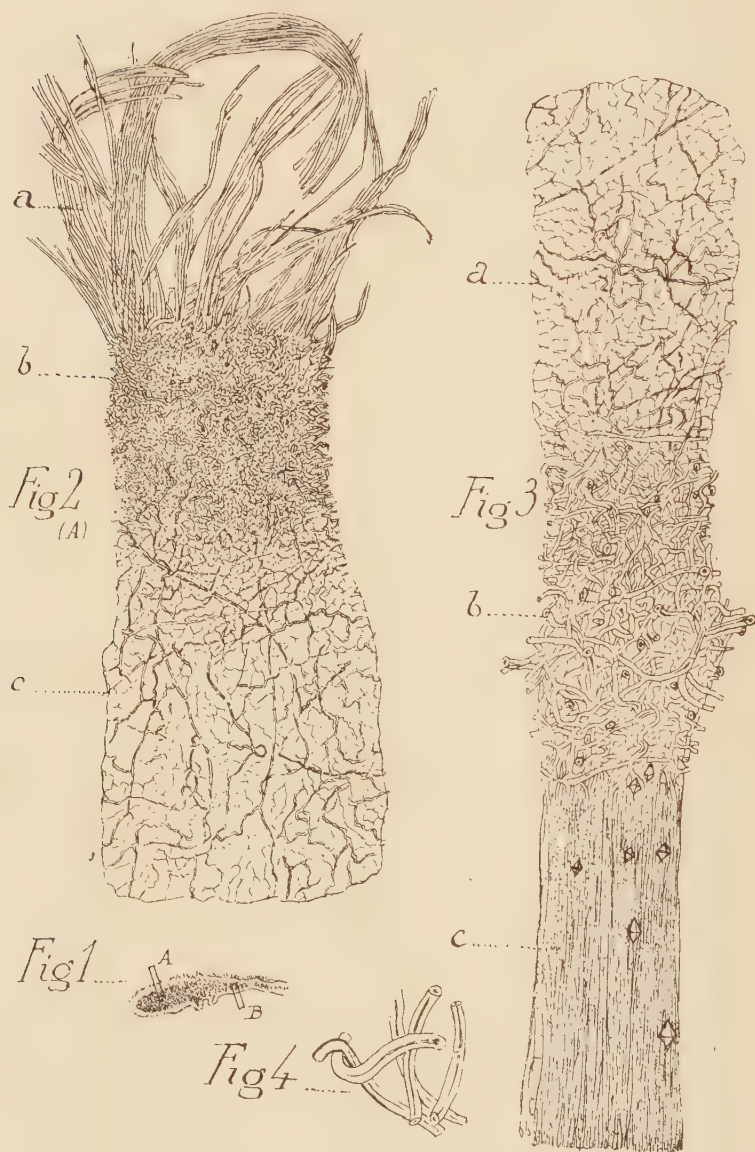


Fig. 1' — Coupe du thalle.

Fig. 2 — Coupe A de la partie supérieure du thalle : a) poils — b) feutrage dense de filaments colorés — c) gelée parcourue par des hyphes.

Fig. 3 — Coupe B de la partie inférieure d'un thalle âgé — a) gelée parcourue par les hyphes — b) feutrage de filaments épais — c) hymenium.

Fig. 4 — Filaments épais (détail).

La face inférieure, seule fertile, est veinée, plissée et pruineuse. Elle est de couleur jaune clair sur les bords : puis brun foncé, plus ou moins purpurin ou violacé, en vieillissant.

Les spores assez grosses : ($14 \text{ à } 20 \mu \times 5 \text{ à } 7\mu$), sont blanchâtres en masse : chacune est hyaline, oblongue, arquée, granuleuse ou guttuleuse. Elles donnent, en germant, une spore secondaire sur un court filament.

Le Champignon pousse en toutes saisons, surtout de l'automne au printemps, sur les souches ou le bois mort des arbres feuillus. Nous ne l'avons toutefois rencontré dans nos nombreuses excursions qu'assez rarement ; on ne peut pas dire qu'il soit commun dans la région parisienne. (1).

Lorsqu'on examine grossièrement l'intérieur du thalle par une coupe transversale, on distingue plusieurs zones d'aspect différent. Le centre est formé d'une gelée transparente, incolore, réfringente, qui s'échappe sous la pression des doigts. La région corticale comporte une zone blanchâtre, cornée, dans la partie la plus profonde ; puis un feutrage de filaments foncés formant le revêtement externe, poilu sur le dessus, glabre ou pruinoux pour la face inférieure.

Au microscope, la partie centrale apparaît comme un entrelacs assez lâche de filaments, baignés dans une gelée transparente, optiquement vide.

Ces filaments sont extrêmement fins (de $1 \text{ à } 2 \mu$ d'épaisseur), très longs, flexueux, ramifiés et anastomosés ; ils sont cloisonnés, et les parois incolores sont minces.

Vers la partie supérieure du thalle, l'entrelacs se resserre en un feutrage très dense et confus, formé souvent de cellules à parois épaissies dans les thalles âgés. Il s'y mêle des filaments bruns de plus grand diamètre, qui forment l'épiderme et se prolongent en poils. Cette région renferme de nombreux cristaux d'oxalate de calcium, souvent cristallisés en octaèdres.

La partie inférieure est constituée, au contraire, par une forêt

(1) Nous ne connaissons que quatre stations à l'époque de nos récoltes : une souche de chêne en forêt de *Sénart* (S.-et-O.), plusieurs souches de peupliers le long de la grande route de *Soissons* à *Chauny*, une souche en forêt de *Montmorency* (S.-et-O.), une au vieux fort de *Gentilly*.

très régulière de filaments parallèles orientés perpendiculairement à la surface libre. Ce sont les filaments basidiaux plus ou moins cloisonnés, et les stérigmates portant les spores. Ils paraissent prolonger les hyphes qui traversent la gelée, mais ils sont si serrés qu'il est impossible de voir si le mucilage les baigne encore.

Lorsqu'on essaie de teinter une telle coupe par le rouge de ruthénium, il semble que les parois des filaments prennent seules la teinte : la gelée demeure presque incolore. Mais ce n'est qu'une apparence due surtout à sa très faible teneur en substance sèche : comme on peut s'en rendre compte en la faisant flocculer dans l'alcool absolu. Le mucilage, apparemment très peu teinté, donne aussitôt un flocculat filamenteux rouge vif.

A vrai dire, l'affinité du mucilage pour le rouge de ruthénium n'est pas à comparer avec celle de la gelée l'*Ithyphallus*, dont nous parlerons plus loin ; cependant, elle existe et elle correspond bien à ce que nous apprendra l'analyse chimique. Des noyaux uroniques s'y trouvent, mais accompagnés d'une notable proportion de glucides sucrés capables d'atténuer partiellement les réactions caractéristiques.

2. — RECOLTE ET FIXATION

Auricularia mesenterica persiste sur son support pendant plusieurs années. Il s'accroît lentement par le bord extérieur du thalle, tandis que les parties les plus anciennes se raccornissent et finissent par pourrir.

Le matériel de nos premières recherches (1929-1932), soit plusieurs centaines de grammes de Champignons frais, furent obtenus en tondant avec ménagement, une ou deux fois par an, les parties les plus jeunes de la végétation couvrant une unique souche de chêne. (Sénart)

Par la suite, plusieurs récoltes plus abondantes ayant pu être faites aux environs de Soissons, les parties les plus âgées furent recueillies également, mais fixées à part.

Les Champignons ramassés étaient, dès le jour même, soigneusement débarrassés à la main des matières étrangères emprisonnées dans les thalles : brindilles, herbes, feuilles, etc... Un brossage des

poils sous un courant d'eau était souvent nécessaire pour enlever les épiphytes : algues unicellulaires et mousses les recouvrant çà et là.

Les récoltes étaient aussitôt fixées dans l'alcool fort bouillant.

3. — MATIERE SECHE ET CENDRES

Le Champignon frais contient de 91,4 à 95,1 % d'eau.

Cette proportion d'humidité est fonction de la quantité de mucilage présent ; mais elle dépend des conditions de la récolte et varie aussi suivant la portion du thalle où l'échantillon a été prélevé : bord plus jeune ou base cornée.

Elle est nettement supérieure à la moyenne de celle publiée par HASENÖHRL et J. ZELLNER [63] pour différentes espèces non gélatineuses (60 à 90 % environ).

La proportion de cendres est faible et voisine de :

3,8 % du poids sec (0,2 % du poids frais)

3,13 % du poids sec d'après HASENÖHRL).

Ces cendres sont grises, alcalines, riches en calcium et en potassium, contiennent un peu de magnésium et de fer ; le tout à l'état de carbonates, de phosphates, de sulfates. On trouve un peu de silice.

Un dosage minutieux, publié par HASENÖHRL, dans une étude comparative des éléments entrant dans la composition chimique des Champignons et de leurs substrats, fournit les chiffres suivants :

Pour 100 de cendres d'*Auricularia*

K ² O	20,23
Na ² O	—
Mg O	8,04
Ca O	29,88
Fe ² O ³ + Al ² O ³	11,51
Mn ³ O ⁴	traces
Cl	0,28
SO ³	2,45
P ² O ⁵	7,24
SiO ²	15,26
CO ²	4,49
C	0,81

Ces chiffres ne semblent pas devoir nous arrêter présentement ; ils ne sont pas anormaux par rapport à ceux recueillis pour d'autres Champignons lignicoles (HASENOHRL)

<i>Polystictus</i>	1,29 % de cendres
<i>Polyporus fomentarius</i>	3,55 % —
<i>Polyporus borealis</i>	11,25 % —

Ni même par rapport à d'autres végétaux, les Algues mises à part. Ainsi, la Betterave sucrière riche cependant en pectate de Ca et de Mg. ne donne que de 3 à 5 % de cendres (E. BOUCY) [64].

La proportion relativement importante de calcium était à prévoir étant donné les nombreux cristaux d'oxalate de chaux observés au microscope.

CHAPITRE DEUXIÈME

LE MUCILAGE ENTRAINABLE PAR L'ALCOOL ETHYLIQUE

1. — EPUISEMENTS*PAR L'ALCOOL ETHYLIQUE A 95° ET 85°

La viscosité très notable de l'alcool de fixation montrait que du mucilage était vraisemblablement entraîné déjà par l'alcool éthylique à 65°.

Il était donc nécessaire de tenter une extraction alcoolique méthodique.

Cette technique aurait l'avantage, en nous faisant connaître la limite supérieure de solubilité, de nous débarrasser, dans les premiers extraits, d'un grand nombre de matières étrangères à nos recherches.

a) ÉPUISEMENTS ALCOOLIQUES PAR L'ALCOOL A 95°

Le Champignon, haché en morceaux de 3 à 5 mm. de côté, ne cédait que : 3,5 % à 4 % du poids sec dans l'alcool à 95°.

La solution aqueuse de l'extrait était illisible au polarimètre, peu visqueuse, mais réductrice.

Elle renfermait : une substance d'allure tannoïde, du tréhalose, mais ni mannitol, ni mucilage.

Le TANNIN a pu être séparé par dissolution dans l'acétone : selon la technique de M. DURAND [65].

Sa solution aqueuse est réductrice, elle précipite par le sous-acétate de plomb. Elle présente les réactions des taunins pyrocatechiques :

couleur vert très foncé par addition de quelques gouttes de sel ferrique ;

précipité jaune avec un peu d'eau de brome.

Elle rougit au B. M. avec 2 % d'HCl. (formation de phlobaphène).

LE TREHALOSE a été identifié par son pouvoir rotatoire spécifique et son produit d'hydrolyse : exclusivement du glucose.

La solution déféquée au plomb n'est pas réductrice, elle est franchement dextrogyre au polarimètre :

Pour 70 gr. de substance épuisée : 60 cc. de liqueur. Au tube à 3 dm. déviation lue : $\alpha_s = + 2^{\circ}33$.

L'hydrolyse est achevée en 40 minutes à 120° par 4 % de $\text{SO}^4 \text{H}^2$; Le glucide obtenu : 1^o) a un pouvoir rotatoire spécifique voisin de $[\alpha]_D = + 52^{\circ}$. On le calcule en rapportant la déviation lue, au réducteur apparu, évalué en glucose selon la méthode de G. BERTRAND [66].

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= + 0^{\circ} 36 & R &= 0.366 \% \\ [\alpha]_D &= + 50^{\circ} \text{ (théorie } + 52^{\circ})\end{aligned}$$

2^o) Il donne aisément la cristallisation typique de la glucosazone (p.f. 230°) ; et elle seule, avec la phénylhydrazine à chaud.

Le pouvoir rotatoire spécifique du tréhalose hypothétique peut être calculé sur la base du glucose apparu dans la solution (0.360 de glucose correspondant à 0,342 de tréhalose). On trouve ainsi :

$$[\alpha]_D = + 223^{\circ} \text{ (théorie } = + 220^{\circ})$$

La quantité de tréhalose extraite est faible : on l'a évaluée à moins de 0,5 % du poids de substance traitée.

Pour déceler le MANNITOL, une fraction de liqueur est prélevée avant l'hydrolyse acide, lue au polarimètre, puis additionnée d'acide arsénieux, selon la technique de BADREAU et OBATON [67], afin d'exalter le pouvoir rotatoire spécifique de cet alcool.

La présence du mannitol devrait se traduire par une baisse du pouvoir rotatoire spécifique de l'ensemble.

On ne l'observe jamais.

Le Champignon, fixé sitôt la récolte, n'a donc pas eu le temps de produire le mannitol qui a été signalé si souvent, au contraire dans les thalles séchés à l'air.

Si du *mucilage* s'était trouvé, en quantité appréciable dans les extraits : il aurait précipité dans la défécation plombique, et aurait exigé plus que les quelques gouttes de sous-acétate de plomb qui nous ont suffi,

a moins qu'il soit resté dans la liqueur et, dans ce cas, il aurait dû modifier un tant soit peu le pouvoir rotatoire spécifique de la solution de tréhalose qui est quasi théorique, ou celui de l'hydrolysât.

Concluons qu'il n'en passe pas dans l'alcool à 95°.

b) ÉPUISEMENTS PAR L'ALCOOL A 85°

On arrive à la même conclusion par ce traitement qui n'enlève guère plus de 1 % du poids de substance épuisée.. .

Les produits ressemblent beaucoup aux derniers extraits obtenus par l'alcool à 95°.

Pour la préparation du matériel dont nous allons tirer maintenant le mucilage, il suffit donc de traiter directement le thalle haché par des épuisements à l'alcool à 85° pour éliminer une proportion constante de produits indésirables, voisine de :

4,7 % du poids sec.

2. — EPUISEMENTS PAR L'ALCOOL A 75° ET A 65°

Les épuisements alcooliques par l'alcool à 75° et à 65° sont très semblables entre eux.

Le thalle desséché dans les épuisements précédents, reprend dans ceux-ci la consistance molle du matériel frais, les liqueurs d'extraction deviennent très visqueuses, bien qu'elles ne dissolvent chaque fois qu'assez peu de substance (moins de 1 %).

On a pu retirer ainsi 7 à 8 % du poids sec initial par l'alcool à 75°, puis 4 % encore par l'alcool à 65°.

Le matériel perd dans ces épuisements toute la gelée hyaline; et il ne reste que la zone corticale blanche et cornée, ainsi que le feutrage des filaments bruns de la couche externe.

Les liqueurs alcooliques sont dextrogyres, malgré leur faible concentration.

Elles abandonnent par évaporation une pellicule très brune, facile à réduire en poudre.

Dans l'eau, le produit se gonfle à nouveau, en une sorte de colle épaisse, neutre, nullement réductrice, illisible au polarimètre.

Cette colle est mal coagulée par l'alcool ; on peut la dessécher cependant, en la faisant tomber goutte à goutte dans un grand volume d'alcool à 95°.

La baryte, la chaux, le sous acétate de plomb la précipitent, mais non pas les acides ni la soude.

L'hydrolyse acide, assez pénible, livre du réducteur en abondance.

La rotation cependant reste faiblement dextrogyre :

Le pouvoir rotatoire spécifique de la liqueur hydrolysée pendant 3 heures à 125° par 2 % de son poids de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ est voisin de :

$$[\alpha]_D = +12^\circ \text{ pour les premiers extraits à l'alcool } 75^\circ.$$

(Concentration évaluée en ne tenant compte que du réducteur (en glucose)

et très sensiblement le même $[\alpha]_D = +13^\circ$ pour les extraits à l'alcool à 65°.

— Tous ces extraits ont été confondus sous le nom de *mucilage soluble dans l'alcool*.

Le tableau ci-dessous donnera une idée de ces extractions :

14,74 gr. de thalle sec provenant de 300 gr. de Champignons frais sont ici systématiquement traités pendant 30 minutes par 400 cc. d'alcool éthylique bouillant :

	Alcool	Extrait sec	% du p. épuisé	$[\alpha]_D$
N° 1	95°	0,477 gr.	3,2 %	+50° après défécation
— 2	—	0,075 —	0,4 %	
— 3	85°	0,099 —	0,6 %	
— 4	—	0,092 —	0,6 %	
— 5	75°	0,438 —	2,9 %	+12° après 3 h. d'hydrolyse
— 6	—	0,212 —	1,4 %	
— 7	—	0,138 —	0,9 %	
— 8	—	0,140 —	0,9 %	+13° —
— 9	—	0,106 —	0,7 %	
— 10	—	0,077 —	0,5 %	+13° —
— 11	65°	0,179 —	1,2 %	
— 12	—	0,160 —	1,0 %	
— 13	—	0,144 —	1,0 %	
— 14	—	0,124 —	0,8 %	

3. — PURIFICATION ET HYDROLYSE DU MUCILAGE

a) PURIFICATION DU MUCILAGE

Le mucilage extrait ne contient que peu de cendres.

Un essai de dialyse dans des sacs de collodion plongés dans l'eau distillée, a été tenté, mais notre produit absorbe dans ces conditions une telle quantité d'eau en quelques heures qu'il faut multiplier les sacs à l'excès et que le procédé se montre vraiment impraticable.

Très peu de substance d'ailleurs, passe dans l'eau pure : celle-ci n'acquière aucun pouvoir rotatoire appréciable et ne donne que quelques milligrammes de sels à l'évaporation.

Si cela avait été nécessaire, il aurait été possible de faire coaguler goutte à goutte dans l'alcool fort le mucilage suffisamment concentré et additionné d'un peu d'acide chlorhydrique.

Les impuretés étant peu abondantes et le matériel trop rare, il nous a semblé préférable de tenter directement l'hydrolyse acide.

b) HYDROLYSE PAR L'ACIDE SULFURIQUE

Pour permettre de suivre commodément la marche de l'hydrolyse, celle-ci était conduite à feu nu, mais avec un pourcentage d'acide relativement élevé : ($\text{SO}^4 \text{H}^2$ normal).

Avec 2 % de $\text{SO}^4 \text{H}^2$, à l'autoclave sous 2 k. de pression, l'hydrolyse demande moitié moins de temps.

Ci-dessous le détail d'un de ces essais à feu nu :

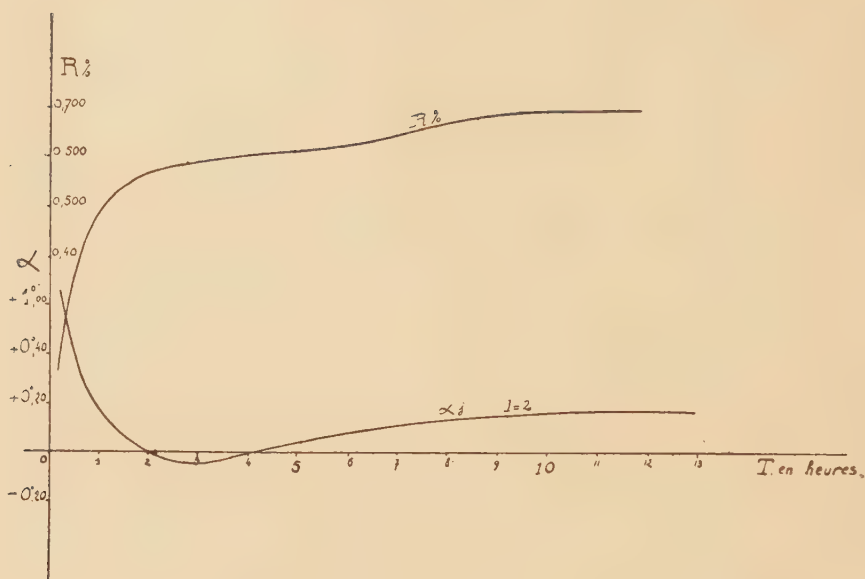
3,75 gr. de mucilage ont été dissouts dans 400 cc. d'eau contenant 20 gr. de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ pur.

L'opération était arrêtée de temps en temps, la liqueur refroidie ; un prélèvement était lu, acide, au tube à 2 dm. ; le réducteur y était ensuite dosé après neutralisation ; on l'a exprimé en mannose pour cent de liqueur étudiée.

On est parti d'une liqueur contenant 0,937 % de mucilage sec.

Le rendement en réducteur est donc de $0,682/0,937 = 72,8$ %.

Le réducteur apparaît rapidement au début, puis très lentement ; tandis que la déviation polarimétrique partie de valeurs positives, décroît jusqu'au voisinage de zéro, pour remonter ensuite vers des valeurs faiblement positives.



MARCHE DE L'HYDROLYSE ACIDE CONDUITE A FEU NU

Durée de l'hydrolyse	Déviation lue l=2 dm.	Pourcentage de réducteur	Pouv. rotat. spécifique
0 h. 30 m.	+ 0°,40'	0,379 %	
1 h.	+ 0°,16'	0,524 %	
2 h.	+ 0°,02'	0,565 %	
3 h. 30 m.	— 0°,02'	0,596 %	
5 h.	— 0°,02'	0,606 %	
6 h. 15 m.	+ 0°08'	0,628 %	+ 16°
7 h. 30 m.	+ 0°,12'	0,653 %	
9 h.	+ 0°,14'	0,673 %	
10 h. 30 m.	+ 0°,15'	0,682 %	
12 h. 30 m.	+ 0°,15'	0,682 %	+ 18°4

La rotation de la liqueur lue sitôt le début de l'hydrolyse, dès que l'on peut filtrer, donne une idée du pouvoir rotatoire spécifique du mucilage dont on est parti.

Ce pouvoir rotatoire est positif et certainement supérieur à

$$[\alpha]_D = + 35^\circ \text{ ou } + 40^\circ$$

En effet, au bout d'une demi-heure d'hydrolyse pendant laquelle la pente de la courbe se montre très inclinée, le pouvoir rotatoire spécifique de la solution est de :

$$[\alpha]_D = + 32^\circ$$

(en prenant pour base, la rotation lue, et la concentration en matière sèche dissoute.

$$[\alpha]_D = 0^\circ 40' ; \quad l = 2 \text{ dm.} \quad \text{concentration} = 0,937)$$

Le pouvoir rotatoire spécifique de la liqueur après 10 h. 30 d'hydrolyse est voisin de :

$$[\alpha]_D = + 18^\circ,4$$

en tenant compte de la rotation lue, et de la concentration en réducteur apparu, compté en mannose.

La forme irrégulière des courbes, avec une inflexion aux environs de la cinquième heure d'hydrolyse montre que cette opération se fait avec des vitesses différentes pour les différents constituants et que l'un d'eux ne commence à se dégager qu'à ce moment là.

Le rendement de 72,0 % n'est pas considérable, mais il est de l'ordre de grandeur de ceux que l'on obtient dans les hydrolyses de longue durée où une partie des glucides produits se trouve décomposée.

4. — IDENTIFICATION DES PRODUITS DE L'HYDROLYSE

a) SÉPARATION DES DIFFÉRENTS PRODUITS

L'hydrolysats brunit en présence d'un léger excès d'alcali. Il importe donc d'opérer la neutralisation par la baryte, avec précaution, à froid, en versant chaque fois de petites portions et en agitant.

On s'arrête au-dessous de la neutralité, puis on achève la saturation en présence de carbonate de baryum pur, en excès.

On porte ensuite à l'ébullition pendant quelques minutes pour détruire les lactones possibles.

La liqueur refroidie, filtrée, retient dans ces conditions une certaine proportion de baryum combiné, ainsi que le montre un prélèvement additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique.

On se débarrasse du composé barytique (un uronate que l'on reprendra plus tard) par évaporation à sec sous pression réduite et épuisement par l'alcool à 85°.

Un résidu peu abondant reste insoluble.

L'alcool est distillé et le sirop résiduel repris par l'eau.

b) IDENTIFICATION DU MANNOSE

Cette solution aqueuse est très réductrice.

La réaction colorée furfurique avec l'orcine en milieu chlorhydrique selon la technique de G. BERTRAND [68] nous donne une indication précieuse.

La liqueur vire au rouge cerise d'abord, puis prend une teinte violacée, nette quoique assez faible, qui est caractéristique des pentoses.

L'uronate de baryum aurait pu nous donner une indication semblable mais nous l'avons complètement séparé : il faut donc nous attendre à un mélange de sucres : hexose et pentose, ce dernier toutefois en faible proportion.

Le pouvoir rotatoire spécifique de la solution demeure peu élevé, bien que nous ayons éliminé le sel barytique : il semble même avoir légèrement baissé et être voisin de :

$$[\alpha]_D = + 16^{\circ},5$$

$$\alpha^2_j = + 0,30 \text{ (l = 2 dm.)} \quad R = 1.50 \% \text{ (en mannose)}$$

On peut songer au mannose, joint à une petite quantité de xylose ou d'arabinose.

Le doute est rapidement levé, en ce qui concerne le mannose. En ajoutant une quantité d'acétate de phényl-hydrazine légèrement supérieure à celle correspondant à la proportion de sucre de la solution, on obtient, souvent au bout de quelques minutes, parfois après une heure ou deux, un abondant précipité typique de phényl-hydrazone, cristallisé en oursins.

Les sphéro-cristaux recueillis sur filtre, sont très peu solubles dans l'eau froide, ils ne se dissolvent que dans un grand volume d'eau bouillante et cristallisent par refroidissement en jolies lamelles isolées ou groupées en rosaces, transparentes et à peine teintées.

Après séchage la mannose-hydrazone fond au bloc Maquenne aux environs de :

$$p. f. = + 205^{\circ}$$

Si l'on double la dose d'acétate de phényl-hydrazine, on obtient au bout de 3/4 d'heure à 1 heure d'ébullition la cristallisation en aigrette de la glucosazone, insoluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'alcool méthylique et fondant au bloc Maquenne aux environs de:

$$p. f. = + 220^{\circ}$$

La présence du mannose comme constituant, et même comme constituant prépondérant du mucilage (étant donné l'abondance de l'hydrazone recueillie) ne fait aucun doute.

Le mannose lui-même a pu être régénéré à partir de la mannose-hydrazone par action de l'aldéhyde benzoïque et obtenu cristallisé.

5.83 gr. de mannose-hydrazone sèche ont été mis en suspension dans l'eau et additionnés d'environ 4 gr. d'aldéhyde benzoïque, portés au bain-marie sans dépasser 60°, et agités constamment.

Au bout d'un quart d'heure, apparaissaient des aiguilles prismatiques d'hydrazone benzoïque dont la quantité s'accrût pendant une demi-heure encore.

Quand un échantillon porté sous le microscope eût montré que toute la mannose-hydrazone avait disparu et qu'il ne restait plus que les aiguilles, très différentes, de l'hydrazone benzoïque, on laissa refroidir, filtra sur büchner puis on décolora la liqueur par le noir animal.

Le sirop de mannose fut évaporé sous pression réduite, puis débarrassé de l'excès d'aldéhyde benzoïque plus ou moins polymérisé par des épuisements à l'éther. Bientôt, tout se prit en masse, en un enchevêtrement de fines aiguilles de mannose cristallisé.

Le pouvoir rotatoire spécifique, en lumière violette était de :

$$[\alpha]_v = + 17^{\circ},2$$

$$\text{rotation } \alpha = + 1^{\circ},05 \quad \text{pour une concentration } \pi = 3,05 \%$$

ce qui correspond en lumière jaune à 1/118 de $[\alpha]_v$ soit :

$$[\alpha]_D = + 14^{\circ},5$$

très voisine de la valeur théorique $[\alpha]_D = + 14^{\circ},6$.

c) PRÉSENCE DE L'ARABINOSE

La solution de glucosazone, filtrée à chaud, abandonne par refroidissement une petite quantité d'osazone cristallisée en fins cheveux

flexueux, très solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool méthylique, et qui ressemble beaucoup à l'arabinosazone typique.

Malgré de nombreux essais, cette osazone n'est cependant jamais très belle ni très abondante ; elle est passée inaperçue dans nos premières recherches.

Le pouvoir rotatoire spécifique de la liqueur, à peine supérieur à celui qui conviendrait à une solution de mannose pur, indique suffisamment que la quantité de ce sucre est faible par rapport au mannose.

$$[\alpha]_D = + 16^{\circ},5 \quad \text{au lieu de} \quad [\alpha]_D = + 14^{\circ},5$$

Ce sucre doit être un pentose, comme l'indique la coloration bleue de l'orcine chlorhydrique ; mais il est évident que si un pentose existait dans la liqueur, il a été en grande partie détruit et transformé en furfurole pendant la longue durée de l'hydrolyse en présence de 5 % d'acide sulfurique, et que ce qui reste a été partiellement altéré.

C'est bien ce que confirme un dosage précis de furfurole, selon la technique de LEFÈVRE et TOLLENS [69], effectué non pas sur l'hydrolysate, mais sur la poudre de mucilage dont on était parti.

0,935 gr. de mucilage sec fournissent ainsi 154 mg. de phloroglucide furfuralique soit 16,4 %.

Si tout ce furfurole était dû au pentose, nous aurions dans le mucilage primitif environ 16 % de pentosane (polyholoside de pentose).

En réalité, nous le verrons, une partie est due à la décomposition d'un acide uronique, mais la proportion de pentose calculée par différence, est très supérieure à celle que laisserait supposer ce qui subsiste dans l'hydrolysate, et elle n'est pas négligeable.

A vrai dire, le faible pouvoir rotatoire spécifique de la liqueur nous faisait attendre, au lieu d'arabinose dont le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = + 105^{\circ}$, le xylose dont le pouvoir rotatoire spécifique est beaucoup moins élevé : $[\alpha]_D = + 19^{\circ}$.

L'aspect du feutrage en longs filaments fins et flexueux de l'osazone, bien différent des belles aiguilles prismatiques de la xylosazone n'était guère favorable à cette hypothèse.

Tenter d'obtenir la cristallisation du xylonobromure de cadminm, caractéristique du xylose était inutile : car ce produit ne cristallise pas très facilement en liqueur étendue, et le résultat, à coup sûr négatif en présence d'une telle proportion de mannose, n'aurait rien prouvé.

Tenter de purifier les cristaux de l'osazone par une seconde cristallisation en vue d'en prendre un point de fusion, était une opération difficile en raison de la faible quantité de matière, et ne nous aurait guère renseigné à cause de la proximité des points de fusion du xylose et de l'arabinose :

d-xylose p. f. = + 164°

l-arabinose p. f. = + 166°

Le procédé le plus pratique, parmi ceux qui étaient à notre disposition (nous n'avions pas de diphénylhydrazine) aurait été d'essayer d'augmenter la proportion d'arabinose dans les solutions sucrées par une série d'épuisements en alcool absolu, suivant parallèlement l'accroissement du pouvoir rotatoire.

Si le pouvoir rotatoire spécifique des solutions devenait supérieur à celui du xylose $[\alpha]_D = + 19^\circ$, nous aurions la certitude que nous avions bien affaire à l'arabinose.

Mais cette opération longue, et qui eût, sans doute, exigé plus de matière, nous a été épargnée.

La présence de l'arabinose ne peut en effet laisser aucun doute, lorsqu'on a étudié le mucilage soluble dans l'eau que nous décrirons plus loin.

Les deux mucilages sont comparables et le second ne saurait être qu'une modification partielle du premier.

Son hydrolysât donne à chaud deux osazones : une en aigrettes correspondant à la mannosazone, et une autre qui cristallise par refroidissement en longs cheveux flexueux, enchevêtrés, identiques à ceux qui nous occupent. La seule différence est l'abondance du feutrage d'osazone soluble dans l'eau chaude.

Or, dans ce cas, l'identification de l'arabinose a été faite, sans hésitation possible, par son pouvoir rotatoire spécifique élevé qui ne peut convenir au xylose.

Aucune autre osazone n'est apparue dans la solution de mannose-osazone.

Le pouvoir rotatoire de l'hydrolysât ne permettait pas d'ailleurs d'attendre d'autres sucres, à l'exception peut-être de sucres négatifs capables de compenser la rotation positive de l'arabinose :

Or, les méthylpentoses sont exclus car la distillation en liqueur chlorhydrique à 12 % ne fournit pas de méthylfurfurol :

et le fructose aurait été depuis longtemps détruit par la longue hydrolyse en milieu très acide.

Mannose et arabinose sont donc les seuls sucres issus de l'hydrolyse.

d) PRÉSENCE D'UN ACIDE URONIQUE

On dissout très facilement dans l'eau le précipité barytique résultant de la neutralisation de l'hydrolysate et demeuré au fond du ballon après l'extraction des principes sucrés par l'alcool fort.

On obtient un liquide brun foncé, dans lequel il est aisé de reconnaître, malgré la petite quantité de substance recueillie qui ne permet que des indications approchées, le sel d'un acide uronique.

Chauffé au bain-marie, en milieu chlorhydrique concentré, en présence de quelques milligrammes de naphtho-résorcine, un centimètre cube de liqueur abandonne, au bout d'un quart d'heure, une poussière foncée intégralement soluble dans l'éther. La magnifique couleur violette obtenue, donnant une bande d'absorption à droite de la raie D du sodium est un des caractères classiques des acides uroniques.

Mais on constate, en outre, que ce produit présente :

a) Les caractères d'un acide organique faible, dans lequel la baryte combinée entre en proportion voulue par la formule des uro-nates.

En partant d'un poids connu de substance séchée sous le vide sulfurique, puis pendant un court instant à 100°, il est facile de décomposer le sel par un peu d'acide $\text{SO}^4 \text{H}^2$ étendu (N/10).

Si l'on verse avec précaution de façon à rester en deçà de la précipitation complète du baryum, on obtient une liqueur acide dont l'acidité ne tombe pas au-dessous de $\text{PH.} = 3,5$.

Si l'on met un léger excès d'acide sulfurique de façon à décomposer tout le sel barytique, le poids de sulfate recueilli sur un filtre exempt de cendres après un instant d'ébullition, fait connaître la proportion de baryum contenu dans le sel d'où l'on était parti.

Le filtre est lavé, séché, calciné selon la technique ordinaire et le résidu pesé.

Le sel organique impur utilisé renferme environ :

pour 100 mg.	25	de baryum
théorie	26,3	—

b) L'acide organique ainsi que son sel sont très réducteurs.

Ils réduisent la liqueur de Fehling à froid.

La liqueur devient verte presque instantanément et elle abandonne en quelques heures un abondant dépôt d'oxydure de cuivre ; au bout de 48 heures près de la moitié du poids qu'elle aurait donné à chaud.

c) L'acide organique donne du furfurol par distillation en milieu chlorhydrique concentré.

Un centimètre-cube de liqueur, complètement exempt de sucre par les épuisements alcooliques mentionnés plus haut, donne en présence d'orcine, en milieu chlorhydrique concentré (15 % d'acide environ) la teinte bleue caractéristique des pentoses et des acides uroniques.

d) L'acide organique donne également du CO^2 en milieu chlorhydrique concentré.

Nous avons trop peu de matière pour pouvoir songer à attaquer par l'acide chlorhydrique, l'acide uronique issu de l'hydrolysate.

Comme l'arabinose, cet acide uronique a été en majeure partie détruit par les 10 heures d'ébullition en présence de 5 % d'acide sulfurique :

Pour l'acide galacturonique, CONRAD [70] a montré qu'en 16 heures d'ébullition.

42 %	étaient décomposés par une liqueur contenant 2 % de $\text{SO}^4 \text{H}^2$
92 %	— — — 5 % —

Nous nous sommes donc adressé au mucilage brut identique à celui qui nous a servi pour l'hydrolyse.

En suivant la technique que nous décrivons en détail dans la dernière partie de ce travail, et qui nous assure que le gaz carbonique produit ne provient pas des sels minéraux entraînés, on trouve une proportion de :

3,3 % de CO^2 .

1,033 gr. de mucilage donnent 34 mg. de CO^2 par HCl à 18 %
ce qui correspond à 136 mg d'acide uronique, soit :

13,2 % du mucilage sec.

Cet ensemble de caractères convergents ne peut laisser de doute sur la présence d'acide uronique dans le mucilage.

Il est beaucoup plus délicat de l'identifier, avec certitude :

Le pouvoir rotatoire de l'uronate de Ba est faiblement négatif :

Une liqueur contenant 0,942 % d'uronate (évalué en fonction du poids de baryte combiné) donnait une rotation de $\alpha_2 = -0^{\circ},8'$,
soit $[\alpha]_D = -7^{\circ}$

L'acide a un pouvoir rotatoire spécifique difficile à apprécier, mais très voisin de :

$$[\alpha]_D = 0^{\circ}$$

peu de temps après la décomposition de l'uronate par l'acide sulfurique dilué.

La lactone, au contraire, semble franchement positive. Bien qu'elle soit en très faible proportion dans l'hydrolysât, sa disparition fait baisser le pouvoir rotatoire spécifique de la liqueur de

$$[\alpha]_D = +18^{\circ},3 \quad \text{à} \quad [\alpha]_D = +16^{\circ},5$$

Aucune de ces indications ne semble convenir ni à l'acide galacturonique, ni à l'acide glucuronique, dont les caractéristiques sont respectivement les suivantes : (A. G. NORMAN [71] ; M. CHAMBRON [72]).

	ac. galacturonique	ac. glucuronique
uronate de Ba	$[\alpha]_D = +24^{\circ}$	$[\alpha]_D = +17^{\circ}$
acide	$[\alpha]_D = +51^{\circ}$	$[\alpha]_D = +19^{\circ}$
lactone	$[\alpha]_D = + ? \dots$	$[\alpha]_D = +36^{\circ}$

mais uniquement à l'acide mannuronique :

$$\text{uronate de Ba } [\alpha]_D = -4^{\circ},5$$

$$\text{acide : mutarotation de } [\alpha]_D = +16^{\circ} \text{ à } [\alpha]_D = -6^{\circ}$$

$$\text{lactone } \dots \dots \dots [\alpha]_D = +90^{\circ}$$

Ces indications semblent conformes à celle que fournit la solubilité de la matière colorante obtenue par condensation avec la naphto-résorcine.

Elle se dissout intégralement dans l'éther, ainsi que dans la benzine et le chloroforme

Le produit obtenu à partir de l'acide galacturonique est insoluble dans les deux derniers solvants.

La quantité trop faible d'acide uronique ne permettait pas de tenter une oxydation nitrique.

Certes, l'acide mannuronique s'expliquerait aisément à côté du mannose dont, chimiquement, il dérive par simple oxydation de la chaîne alcool primaire.

La convergence des renseignements recueillis rend sa présence probable.

Mais il faut souhaiter qu'une récolte suffisamment abondante permette la cristallisation de la lactone uronique ou de l'acide lui-même qui seule nous donnerait une certitude.

5. — PROPORTION DES CONSTITUANTS DANS LE MUCILAGE

La proportion d'acide uronique dosé par CO_2 soit :

13,2 % du poids sec,

permet de calculer la proportion de furfurol-phloroglucide qui revient à ce produit dans le dosage du furfurol exposé précédemment.

LEFÈVRE et TOLLENS ont montré [73] que l'acide glucuronique fournissait, très sensiblement $1/3$ de son poids en furfurol-phloroglucide. On peut penser qu'il en est à peu près de même pour l'acide mannuronique.

Celui-ci est donc capable de livrer, dans le mucilage :

4,4 % du poids sec en phloro-glucide.

Sur les 16,4 % recueillis (cf. p. 40)

12,0 % restent donc dûs à l'arabinose ; et ceci correspond à 12,2 % de pentose dans le mucilage traité (KRÖBER [74]).

En résumé le mucilage se composerait de :

13,2 % d'acide uronique (mannuronique ?)

12,2 % d'arabinose,

84,6 % de mannose et cendres

ce qui s'accorde suffisamment avec le pouvoir rotatoire spécifique trouvé pour l'hydrolysât, si l'on admet que les $3/4$ de l'arabinose et de l'acide uronique ont été transformés en produits furfuriques : supposition très vraisemblable.

L'allure générale de l'hydrolyse elle-même s'explique ; en admettant que le mannose et l'arabinose se libèrent pendant les premières heures en laissant indécomposé un poly-mannuronide négatif.

Celui-ci se désagrégerait ensuite lentement, tandis que parallèlement se détruiraient les molécules les plus fragiles : pentose et acide uronique, en donnant du furfurol.

S'il en est ainsi, ce que semble bien confirmer un rapide essai sur le produit demi hydrolysé, il y aurait lieu, dans les recherches ultérieures, d'arrêter l'hydrolyse au bout de la 4^e heure, au moment où la courbe des rotations polarimétriques est à son point le plus bas et de précipiter par l'alcool en milieu acide le poly-uronide isolé.

L'hydrolyse continuée à part, selon une technique utilisée déjà par WIENMANN [75] pour la gomme arabique nous permettrait d'achever l'étude du noyau uronique et nous apprendrait si nous avons affaire à un noyau aldo-bionique :

arabinose-ac. mannuronique,

mannose-ac. mannuronique,

ou à un noyau purement mannuronique.

CHAPITRE TROISIÈME

LE MUCILAGE ENTRAÎNABLE PAR L'EAU BOUILLANTE

1. — EXTRACTION ET CARACTÈRES DU MUCILAGE

Il est possible d'extraire du thalle déjà épuisé par l'alcool à 65° un second mucilage un peu différent de celui que nous venons d'étudier.

L'eau froide dissout assez peu de chose ; mais l'eau bouillante fait gonfler énergiquement la zone blanchâtre et cornée décrite précédemment, et lentement la désaggrège en donnant une solution très visqueuse.

Chaque épuisement renferme peu de substance, mais l'ensemble d'une quinzaine d'opérations identiques totalise encore, environ :

35 % du poids sec initial.

Ces pseudo-solutions sont très troubles. Elles entraînent une petite proportion d'éléments figurés, sous forme de fins filaments que l'on ne peut arrêter sur toile, et qui colmatent les filtres en papier.

Elles sont de ce fait illisibles au polarimètre.

Elles sont neutres, et, même les dernières, nullement réductrices.

Elles n'entraînent pas de trace appréciables de glycogène qui se révélerait par une teinte acajou, fugace à la chaleur, du jus visqueux additionné de quelques gouttes d'iode.

Leur viscosité est moindre que les liqueurs alcooliques contenant le mucilage précédent, surtout pour les derniers épuisements ; et cela bien que la matière sèche soit dix fois plus abondante dans leur liqueur.

Elles sont aussi plus difficilement coagulables :

Elles ne se dessèchent guère dans l'alcool fort, que si on laisse tomber goutte à goutte le filet mucilagineux.

Elles précipitent abondamment par la baryte, mais ne font que se troubler par le sous-acétate de plomb et par la chaux.

Elles ne flocculent pas par les acides.

Elles sont lentement hydrolysables par l'acide chlorhydrique, ou l'acide sulfurique et livrent du réducteur en abondance, en devenant dextrogyres.

C'est en comparant les pouvoirs rotatoires spécifiques des liqueurs après une hydrolyse partielle conventionnelle, semblable à celle qui nous a servi pour les épuisements alcooliques à 75° et à 65°, que nous avons pu nous assurer de l'identité foncière des extraits aqueux, dont la viscosité décroissait avec la durée de notre opération.

En traitant les jus par 2 % de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ pendant 3 heures à 125°, leur pouvoir rotatoire spécifique, évalué en ne tenant compte que de la rotation de la liqueur acide, et de la concentration en réducteur, tenu pour glucose, demeurerait aux environs de :

$$[\alpha]_D = + 30^\circ$$

Les mêmes liqueurs neutralisées par du carbonate de soude voyaient par contre leur pouvoir rotatoire spécifique, évalué dans les mêmes conditions, tomber aux environs de :

$$[\alpha]_D = + 22^\circ$$

Ci-contre, le détail d'un de ces épuisements effectué sur ce qui restait des 14,75 gr. de thalle sec d'*Auricularia*, après les épuisements alcooliques.

Le matériel était traité chaque fois par 400 cc. d'eau distillée, bouillante pendant une heure, puis passé à la presse.

Le mucilage extrait, desséché au bain-marie, donne des lamelles brun foncé, faciles à redissoudre dans l'eau, surtout après qu'elles ont été broyées en poudre fine ; mais celles-ci contiennent 0.7 à 0.9 % de leur poids de matière insoluble constituée par des fragments de filaments entraînés dans les nombreux passages à la presse. On se débarrasse de ces éléments figurés au début de l'hydrolyse dès qu'on peut filtrer.

AURICULARIA MESENERICA

EPUISEMENT AQUEUX DU THALLE DÉJÀ TRAITÉ
PAR L'ALCOOL ETHYLIQUE

N° de l'épuis.	Temp.	Poids de l'extraît	Pourcentage du poids sec	Pouvoir rot. spécif. après l'hydrolyse		Observations
				l. acide	l. neutre	
N° 15	90°	0,179 gr.	1,2 %	+ 31°		
N° 16	100°	0,268 —	1,8 %	+ 30°	+ 21°	
N° 17	—	0,334 —	2,2 %			
N° 18	—	0,045 —	7,1 %	+ 30°	+ 21°	passage
N° 19	—	0,720 —	4,8 %			à la
N° 20	—	0,690 —	4,6 %	+ 28°	+ 23°	presse
N° 21	—	0,420 —	2,8 %			—
N° 22	—	0,420 —	2,8 %	+ 29°		—
N° 23	—	0,236 —	1,6 %			—
N° 24	—	0,238 —	1,6 %			—
N° 25	—	0,209 —	1,4 %			—
N° 26	—	0,190 —	1,2 %			—
N° 27	—	0,147 —	1,0 %			—
N° 28	—	0,130 —	0,8 %			—
		total	total			
		5,22 gr.	34,9 %			

2. — HYDROLYSE ACIDE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS LIBÉRÉS

A) HYDROLYSE

La solution de mucilage additionnée de 2 % de son poids en $\text{SO}^4 \text{H}^2$ est hydrolysée à l'autoclave, sous 2 kg. de pression en un peu plus de 4 heures.

Comme pour l'hydrolyse précédemment décrite, la variation de pouvoir rotatoire et l'augmentation du réducteur sont faibles dans la dernière partie de l'opération et rendent la fin incertaine.

Au bout de 2 heures, la liqueur contenant 1,8 % de mucilage se prend en gelée par refroidissement, bien qu'elle contienne déjà une notable proportion de réducteur :

en milieu acide $[\alpha]_D = + 25^\circ$ environ
(compte tenu du réducteur seul).

Vers la fin de l'hydrolyse, le pouvoir rotatoire se stabilise aux environs de :

$$[\alpha]_D = + 28^\circ \text{ en milieu acide}$$

Le rendement en réducteur recueilli est voisin de :

75 % du poids de mucilage dissout.

11,2 gr. de réducteur (évalué en glucose) pour 15,3 gr. de mucilage (1).

La neutralisation est effectuée par la baryte, puis par le carbonate de Ba, avec les précautions ordinaires.

Après filtration, une notable proportion de baryum reste en solution : sel uronique, dont on se débarrasse provisoirement par évaporation sous pression réduite et épuisements alcooliques en alcool fort (85°).

L'extrait alcoolique évaporé à son tour, donne un sirop clair, très soluble dans l'eau, dont le pouvoir rotatoire spécifique est voisin de

$$[\alpha]_D = + 26^\circ$$

Ce pouvoir rotatoire est un peu inférieur à celui de la liqueur acide issue de l'hydrolyse ; l'uronate séparé doit donc avoir un pouvoir rotatoire spécifique négatif.

B) IDENTIFICATION DES PRINCIPES SUCRÉS

Ce pouvoir rotatoire est, toutefois, nettement supérieur à celui de la liqueur correspondante, tirée de façon semblable du mucilage soluble dans l'alcool.

$$[\alpha]_D = + 16^\circ$$

Ce pouvait être le signe d'une composition chimique différente. En réalité, il n'en est rien ; ce sont les mêmes éléments que l'on retrouve et seule leur proportion change un peu.

L'hydrolysats ne contient certainement pas de méthylpentoses ; car on n'a trouvé aucune de leurs réactions typiques en traitant directement le mucilage.

Rien ne vient, par traitement, à l'acide sulfurique concentré et affusion d'un peu d'alcool fort. (Les méthylpentoses feraient apparaître

(1) Déduction faite des impuretés insolubles : 8 % environ.

une coloration verte-herbe) et le produit de la distillation en milieu chlorhydrique à 12 % ne donnent pas, par condensation avec la phloroglucine, la matière résineuse, rouge cinabre, soluble dans l'alcool que l'on pouvait attendre.

Par contre, avec l'orcine, en milieu fortement chlorhydrique, on fait apparaître d'abord la teinte rouge orangé des hexoses, puis, intensément, la coloration bleu-violet des pentoses.

MANNOSE

L'acétate de phénylhydrazine versée sans excès dans la liqueur sucrée, y provoque, à froid, au bout de quelques minutes, une très belle cristallisation de phényl-hydrazone en oursins, insoluble dans l'eau glacée, difficilement soluble dans l'eau chaude, que nous avons pu faire recristalliser.

Les lamelles isolées ou groupées en rosaces, à peine teintées, donnent après filtration et séchage, un point de fusion au bloc Maquenne, voisin de :

p. f. + 205°

Mises en suspension dans l'eau et additionnées d'une nouvelle quantité d'acétate de phényl-hydrazine, elles donnent en trois quarts d'heure au bain-marie bouillant, les grandes aiguilles, groupées en aigrettes de la glucosazone typique :

p. f. + 230°

Nous avons évidemment obtenu l'hydrazone caractéristique du mannose. Le sucre lui-même a été régénéré à partir de l'hydrazone par l'aldéhyde benzoïque, en suivant la technique déjà décrite.

Après avoir abandonné pendant quelque temps à la glacière, la solution d'hydrazone et filtré pour éliminer le plus possible de mannose, on additionne la liqueur d'une nouvelle quantité d'acétate de phénylhydrazine et on porte au bain-marie bouillant.

Une abondante cristallisation de glucosazone se forme encore.

ABSENCE DE GLUCOSE.

Cette osazone provient vraisemblablement d'une certaine quantité de mannose-hydrazone restée en solution.

Il est important de s'en assurer, car elle pourrait provenir aussi de glucose accompagnant le mannose dans l'hydrolysât.

A cet effet, une petite quantité de mucilage brut a été oxydée par l'acide azotique de densité 1,2 et l'on a cherché à obtenir le saccharate acide de potassium en employant la technique ordinaire de G. BERTRAND.

Le résultat s'est montré négatif.

ARABINOSE.

Au bout d'une heure, on filtre à chaud la liqueur contenant les osazones en ayant soin de conserver les cristaux de glucosazone formés.

La liqueur mère abandonne par refroidissement lent un feutrage jaune clair de longs filaments flexueux qui envahissent bientôt toute la masse.

On les essore aisément. L'aspect microscopique est tout à fait semblable aux filaments d'osazone extraits du mucilage précédent ; et bien distinct de la xylosazone. C'est l'arabinosazone, mais cette fois plus abondante.

Une proportion encore très appréciable de ce produit peut être récupérée d'ailleurs en lavant à l'eau bouillante les cristaux de glucosazone formés. Nous avons constaté en effet dans plusieurs expériences que l'arabinosazone, assez visqueuse, engluait toujours fortement les cristaux de l'osazone insoluble et ne se signalait pas à première vue.

L'arabinosazone est redissoute dans un peu d'eau bouillante et cristallisée.

Après une centrifugation énergique et un séchage à l'étuve le point de fusion de la substance était voisin de :

$$p. f. = + 150^{\circ}$$

théorie : p. f. de l'arabinosazone $+ 143^{\circ}$ (d'après G. BERTRAND).

— — — $+ 166^{\circ}$ (d'après LEVENE ET LA FORCE).

Bien que la xylosazone ait, elle aussi, un point de fusion voisin de

$$p. f. = + 166^{\circ}$$

aucun doute n'est possible, cette fois, sur la nature du pentose qui

accompagne le mannose ; car il n'y a que l'arabinose de pouvoir rotatoire
 $[\alpha]_D = + 105^\circ$
 qui puisse élever à $[\alpha]_D = + 26^\circ$ une liqueur contenant du mannose
 seulement $[\alpha]_D = + 14^\circ,6$; le xylose n'ayant qu'un pouvoir
 rotatoire faible $[\alpha]_D = + 19^\circ$.

Il eut été intéressant de pouvoir élever le pouvoir rotatoire des
 liqueurs et de se rapprocher du pouvoir rotatoire spécifique de l'arab-
 inose mais il aurait fallu plus de substance que nous n'en avons.

Par deux épuisements successifs à l'alcool absolu, froid, du mélange
 sirupeux mannose-arabinose, nous avons cependant déjà atteint

$$[\alpha]_D = + 35^\circ$$

$$\alpha_2 = 6^\circ 10$$

$$R = 8,65 \%$$

étant parti d'une solution de pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = + 26^\circ$.

Aucune autre hydrazone, ni osazone n'est apparue dans les
 liqueurs.

Le mucilage soluble dans l'eau bouillante est donc composé seule-
 ment de mannose et d'arabinose : du moins en ce qui concerne les
 sucres.

ACIDE URONIQUE

Le résidu barytique laissé de côté par les épuisements alcooliques
 de l'hydrolysat, présente les mêmes caractères que l'acide uronique
 précédemment étudié.

On obtient aisément la réaction de la naphthorésorcine : la matière
 colorante obtenue est soluble dans l'éther, la benzine et le chloro-
 forme.

La teinte violette des solutions donne une bande d'absorption à
 droite de la raie D du spectre.

Le sel barytique est décomposé par l'acide sulfurique étendu et la
 proportion de baryum trouvée est comprise entre :

$$\begin{array}{ll} 25 \text{ et } 26 \% ; & \text{théorie } 26,3 \% \\ 124 \text{ mg de sel décomposé ;} & 53 \text{ mg. de } \text{SO}^4 \text{ Ba recueilli.} \end{array}$$

Le sel barytique est très réducteur. Il réduit la liqueur de Fehling.

même à froid, et en 16 heures il donne déjà 40 % du poids d'oxydure cuivrique que l'on aurait obtenu à chaud.

Avec l'orcine en milieu fortement chlorhydrique on obtient intensément la couleur bleue du composé furolique : c'est donc que la substance se décompose en furfurool sous l'action des acides concentrés.

On s'est assuré également que l'on obtenait du CO_2 dans les mêmes conditions.

L'oxydation par l'eau de brôme, enfin, fait baisser le pouvoir réducteur lentement mais moitié moins vite qu'une liqueur glucosée de même titre.

En 44 heures	sol. de glucose	ac. uronique
% de réducteur disparu :	57 %	29,6 %

Tous ces caractères sont ceux des acides uroniques ou des uronates. Sur la nature de l'acide uronique, nous n'avons encore que des renseignements sommaires, mais tous semblent montrer qu'il s'agit, comme précédemment de l'acide mannuronique.

L'uronate est faiblement lévogyre.

L'acide, quelque temps après la décomposition de son sel, a un pouvoir rotatoire très voisin de zéro.

La lactone est franchement positive.

Ces données observées sur les produits isolés, mais en quantité trop faible pour pouvoir en tirer des données numériques, sont conformes aux remarques déjà signalées à propos des liqueurs issues de l'hydrolyse :

L'hydrolysate acide, contenant une certaine proportion de lactone, a un pouvoir rotatoire spécifique voisin de :

$$[\alpha]_D = + 28^\circ ; [\alpha]_D = + 30^\circ$$

Neutralisé, c'est-à-dire contenant maintenant de l'uronate, son pouvoir rotatoire spécifique tombe aux environs de :

$$[\alpha]_D = + 22^\circ ; [\alpha]_D = + 24^\circ$$

L'uronate ayant été séparé par l'alcool, le pouvoir rotatoire spécifique remonte au voisinage de :

$$[\alpha]_D = + 26^\circ$$

Variation faible mais conforme à celle que communiquerait à l'ensemble une proportion de 15 % d'acide mannuronique.

Cette présomption est corroborée par les indications relatives à la solubilité de la matière colorante obtenue par condensation avec la naphtho-résorcine :

solubilité dans l'éther et la benzine,
solubilité dans le chloroforme.

Enfin par le fait que l'on n'obtient ni acide mucique, ni acide saccharique par oxydation nitrique.

3. — PROPORTION DES CONSTITUANTS GLUCIDIQUES

Les dosages en furfurool et gaz carbonique n'ont pas encore pu être effectués : ils seraient nécessaires pour établir la proportion exacte de l'arabinose et de l'acide uronique.

Il nous faut donc nous contenter, pour l'instant, des données approchées que l'on peut déduire :

du pouvoir rotatoire spécifiques des produits d'hydrolyse ;
et d'un dosage de furfurool et du gaz carbonique extraits du thalle simplement épuisé par l'alcool à 85°.

La liqueur aqueuse contenant les sucres de l'hydrolysats possède un pouvoir rotatoire spécifique voisin de

$$[\alpha]_D + = 26^\circ$$

correspondant à une proportion de :

14 % d'arabinose
pour 86 % de mannose,

évidemment trop faible en arabinose, car le traitement prolongé et énergique de l'hydrolyse en a, à coup sûr, détruit une partie notable.

Le thalle épuisé par l'alcool à 85° donne :

2,12 % de son poids sec en CO²,
et 14,4 % — en furfurool-phloroglucide.

Si l'on veut bien admettre que le résidu des épuisements aqueux ne renferme plus ni acide uronique, ni arabinose, ce qui n'est pas entièrement vrai mais semble suffisamment approché, le gaz carbo-

nique et le furfurool ne sont plus attribuables qu'au mucilage soluble dans l'alcool et au mucilage actuel.

Comme nous connaissons ce que peut livrer le premier, nous pouvons calculer ce qui revient au second.

Une suite de règles de 3 conduit au résultat suivant qui, cette fois pèche par excès, en ce qui concerne l'arabinose et l'acide uronique :

13 % d'acide uronique,
25 % d'arabinose,
et donc 57 % de mannose.

Si ces chiffres étaient exacts, il faudrait admettre que la moitié de l'arabinose a été détruit pendant l'hydrolyse : ce qui n'est pas invraisemblable.

Mais nous avons en tous cas une limite supérieure dont les recherches de l'avenir diront le degré d'approximation.

4. — COMPARAISONS

La comparaison de ces chiffres avec ceux que nous avons trouvés pour le mucilage soluble dans l'alcool :

13,2 % d'acide uronique,
12,2 % d'arabinose,
84,6 % de mannose,

fait ressortir l'augmentation notable de la teneur en arabinose et en acide uronique.

C'est là sans doute la principale différence entre ces deux mucilages voisins, qui doivent vraisemblablement dériver l'un de l'autre.

L'alcool commence à extraire du thalle les molécules les moins grosses : nous constatons que ce sont les plus riches en mannose.

Les autres doivent, pour se solubiliser, subir un commencement d'hydrolyse plus ou moins profonde dans l'eau bouillante, que manifestent la lenteur de l'extraction, la moindre viscosité, et les coagulations moins aisées au fur et à mesure des épuisements successifs : ces molécules sont les plus riches en arabinose et en acide uronique.

Deux hypothèses sont possibles pour expliquer leur coexistence dans le thalle d'*Auricularia mesenterica* :

Le mucilage soluble dans l'alcool peut être une molécule partiellement dégradée ; l'arabinose et l'acide uronique résistant davantage à l'hydrolyse naturelle et demeurant partiellement attachés à la molécule primitive.

Ou au contraire, on peut admettre que la molécule la plus riche en arabinose et en acide uronique provient d'un enrichissement ultérieur des molécules les plus solubles, dans les filaments les plus âgés du thalle.

Il est hasardeux, pour l'instant, de choisir entre ces deux hypothèses : cependant en attendant qu'un dosage comparatif du furfurole, que l'on peut extraire des parties jeunes et vieilles, montre si vraiment la proportion de pentose et d'acide uronique s'accroît avec l'âge, on peut remarquer que l'examen morphologique semble plutôt fournir un argument en faveur de cette hypothèse.

C'est, en effet dans la zone jeune, vers l'extrémité du thalle par où s'accroît le Champignon, que l'on trouve la proportion la plus forte de mucilage hyalin, soluble dans l'alcool, la moins riche en substance furfurogène ; et dans la partie la plus âgée, au contraire, que l'on observe, épaissie, la zone blanche cartilagineuse qui nous a fourni le mucilage le plus riche en arabinose et en acide uronique.

CHAPITRE QUATRIÈME

L'HEMICELLULOSE DES MEMBRANES

1. — HYDROLYSE ACIDE DES MEMBRANES

Il est intéressant de comparer les mucilages extraits d'*Auricularia* au résidu insoluble, formé surtout des filaments enchevêtrés de la périphérie du thalle.

Les fragments épuisés ont l'apparence de minces pellicules, à peine visqueuses, très foncées et constituent encore après séchage et broyage environ 45 % du poids sec total.

La poudre obtenue ne contient plus que 1,7 % de cendres.

Elle peut être hydrolysée par l'acide sulfurique étendu (4 % en poids) ; mais il ne faut pas moins de 6 à 10 heures à 120°, ou une quinzaine d'heures au bain-marie bouillant pour mener à terme cette opération.

La résistance à l'hydrolyse est d'ailleurs variable et dépend de l'âge du champignon traité ; les parties les plus anciennes, de consistance cartilagineuse dans le thalle frais, sont notablement plus difficiles à liquéfier que le reste.

L'hydrolyse est facile à suivre au bain-marie.

La matière commence par se gonfler énergiquement ; elle absorbe tout le liquide qui lui est offert et forme pendant les quatre ou cinq premières heures une gelée homogène brune, translucide, très consistante. Elle se liquéfie ensuite progressivement et se résout en une liqueur jaune d'or réductrice et franchement dextrogyre.

Le pouvoir rotatoire spécifique des premières gouttes formées (en ne tenant compte que de la concentration en réducteur) est voisin de :

$$[\alpha]_D = + 40^\circ$$

Ce pouvoir rotatoire croît lentement et se stabilise aux environs de :

$$[\alpha]_D = + 47^\circ.$$

$$\alpha = 1^\circ 24'$$

$$l = 2 \text{ dm.}$$

$$R = 1,49 \%$$

Le rendement en glucide est d'environ 75 % du poids de substance dissoute. Environ 10 % du produit initial restent insolubilisés.

La neutralisation de l'hydrolysat, effectué comme d'habitude, laisse en solution une quantité vraiment minime de sel barytique : après évaporation et épuisements alcooliques, on constate qu'il s'agit surtout d'un composé azoté ; mais, sans doute, y a-t-il aussi un peu d'uronate provenant de l'imperfection des épuisements aqueux.

2. — IDENTIFICATION DU GLUCOSE

La liqueur alcoolique évaporée donne un sirop de saveur sucrée, très soluble dans l'eau.

La liqueur aqueuse possède un pouvoir rotatoire spécifique qui se rapproche de :

$$[\alpha]_D = + 50^\circ$$

$$\alpha_2 = + 0^\circ 52'$$

$$R = 0,87 \%$$

Additionnée d'acétate de phényl-hydrazine elle donne :

à froid, un léger trouble ; mais jamais de cristallisation appréciable de phényl-hydrazone ;

à chaud, une très abondante cristallisation d'osazone en longues aiguilles raides groupées en balais, semblable à la glucosazone typique. L'osazone est très peu soluble dans l'alcool méthylique et fond au bloc Maquenne aux environs de 230° ;

par refroidissement lent, quelques flocons mal formés et peu abondants d'une substance ressemblant à l'arabinosazone.

Ainsi, si l'on néglige la quantité indosable de mannose, d'arabinose et d'acide uronique qui proviennent sans doute d'un peu de mucilage non encore épuisé par l'eau, la totalité de la liqueur est composée de glucose, qui donne son pouvoir rotatoire à la solution.

L'hypothèse de la glucosamine, qui peut venir à l'idée, ne peut guère être retenue.

Elle possède, elle aussi, sans doute, un pouvoir rotatoire voisin de

$$[\alpha]_D = + 50^\circ \qquad ([\alpha]_D = + 48^\circ)$$

Elle aussi, donne la glucosazone avec l'acétate de phényl-hydrazine.

Mais on ne l'obtient ordinairement que par action d'un acide concentré sur la membrane ; et surtout elle aurait été décomposée par le traitement barytique, au moment de la neutralisation de l'hydrolysat.

Elle est en effet, particulièrement instable en présence des bases fortes.

Le dosage de l'azote contenu dans les liqueurs est d'ailleurs décisif :

L'analyse faite par la méthode classique de KJELDAHL, sur une portion de liqueur évaporée, montre que les liquides sucrés issus de l'hydrolyse contiennent à peu près 1 % d'azote.

Exp. 4,2 mg. d'azote pour 0,450 mg. de sucre (poids évalué par le pouvoir réducteur de la solution) soit 0,9 %.

3,2 d'azote pour 0,2326 mg. de sucre soit 1,3 %.

C'est sensiblement pour ces solutions, cependant mal purifiées, 7 fois moins que l'exigerait la formule de la glucosamine :

$$\frac{N}{C^6 H^5 O^6 N H^2} = 7,44 \%$$

L'oxydation par l'acide azotique ($d = 1,2$) donne très facilement et abondamment par la technique de G. BERTRAND les cristaux typiques en fuseaux très acérés du saccharate acide de potassium, caractéristique du glucose.

Le sucre lui-même a pu être obtenu cristallisé en épuisant par l'alcool à 90° bouillant le sirop encore impur. L'alcool est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse et la liqueur abandonnée pendant quelques jours à l'exsiccateur. Le glucose cristallise bientôt en petits prismes qui envahissent toute la masse. Après lavage à l'alcool faible et dissolution dans l'eau, les cristaux ont un pouvoir rotatoire spécifique de :

$$[\alpha]_D = + 51^\circ 5$$

Sans doute, la quantité de glucose recueilli doit-elle être attribuée pour une certaine part, à l'hydrolyse concomitante du glycogène que le broyage des cellules épuisées et surtout la dissolution des membranes peuvent avoir libéré.

La présence du glycogène dans l'eau d'épuisement de notre poudre de thalle se décèle, avant hydrolyse par un peu d'iode dont la teinte acajou, fugace à la chaleur, est symptomatique.

Il serait possible de connaître la proportion de glucose correspondant à ce glucide par un traitement diastasique (diastase pancréatique par ex.) ; mais elle serait certainement faible par rapport à la quantité considérable du glucose recueilli par traitement sulfurique : 65 % du poids de la substance traitée.

On peut donc affirmer que les membranes du Champignon sont en majeure partie constituées par une hémicellulose ne livrant que du glucose à l'hydrolyse.

Ce résultat rejoint ce qu'avait déjà signalé PROSKURIAKOW [76] concernant les membranes de *Psalliota campestris*, *Lactarius volemus*, *Armillaria mellea* formées elles aussi principalement par un polyholoside de glucose et le reste par de la chitine.

La proportion de polyholoside est très comparable :

Poids sec des membranes :

Auricularia mesenterica 45 % environ

Champignons étudiés par PROSKURIAKOW 22 à 44 %

Proportion de l'hémicellulose (par rapport au Champignon entier) :

D'après PROSKURIAKOW 17 à 38,5 % du poids sec.

Auricularia mesenterica 38,2 % —

Proportion de chitine,

D'après PROSKURIAKOW 2,8 à 5,5 % du poids sec.

Résidu du thalle ayant résisté à

l'hydrolyse par l'acide dilué :

Auricularia mesenterica 5,4 % environ

Le résidu est-il de la chitine ?

Il n'entraîne pas dans notre plan primitif de faire cette recherche avec rigueur. Nous nous sommes contenté d'un diagnostique basé sur la méthode histochimique de H. BRUNSWIK [77].

Un certain nombre de coupes, faites dans les membranes épuisées sont traitées au bain d'huile à 170° par une lessive de potasse concentrée qui transforme la chitine en chitosane et acide acétique.

Après lavage soigneux, ces coupes sont chauffées sur la lame porte-objet dans de l'acide nitrique dilué qui dissout la chitosane.

Par refroidissement, on obtient à l'emplacement des membranes une précipitation de nitrate de chitosane en sphérocristaux.

L'aspect de ces sphérules déprimées au centre est semblable à celles qui sont décrites par Brunswik ou que nous avons obtenues nous-mêmes à partir des pieds de plusieurs Agaricacées.

Le résidu lui-même, a été d'autre part, traité directement par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution complète. Il a donné par évaporation lente une cristallisation en petits prismes incolores identiques à ceux que nous avons pu obtenir à partir de carapaces de homard, et que nous avons tout lieu de supposer être le chlorhydrate de chitosane.

Le dosage de l'azote n'a pas été fait.

3. — HYPOTHESE SUR L'ORIGINE DES MUCILAGES

Les membranes *épuisées* apparaissent donc comme des substances complexes, composées d'une hémicellulose, à base de glucose et de chitine. Elles ne renferment plus, en quantité dosable, du moins, aucun des éléments constitutifs des mucilages qui les baignaient : mannose, arabinose, acide uronique.

D'où viennent donc les mucilages ?

Sont-ils lentement sécrétés par le protoplasme des hyphes au travers des parois, jouant le rôle de simples filtres ? La consistance de ces produits ne permet guère de le penser, surtout pour la substance cornée des filaments âgés.

On doit donc admettre que chitine et glucose ne sont pas les seuls constituants chimiques des membranes *vivantes* ; qu'elles y sont certainement associées à un autre élément manno-arabino-uronique capable de se résoudre en gelée.

Deux hypothèses sont alors possibles :

1°) Cette substance complémentaire forme une couche épidermique épaississant la paroi extérieure chitino-hémicellulosique.

A. DE BARY [78] a signalé l'existence de telles formations dans les filaments à parois épaisses de quelques espèces : *Geaster hygrometricus* p. ex. ; mais, de son propre aveu, nombreux sont les Champignons, cependant remplis de gelée, qui ne laissent jamais apercevoir cette couche gélatineuse.

Auricularia mesenterica est du nombre. Malgré nos efforts, jamais nous n'avons observé de parois gélifiables.

Lorsqu'on laisse macérer le thalle dans l'eau chaude pendant plusieurs heures (ou même dans une solution alcaline), le mucilage se gorge de liquide et devient de moins en moins dense ; les filaments se gonflent, leurs parois augmentent légèrement d'épaisseur, mais d'une façon homogène, en restant minces et très réfringentes, en sorte que le contour apparent tranche toujours d'une façon nette sur le fond optiquement vide constitué par la gelée.

Si l'hypothèse de l'existence d'une couche mucilagineuse était conforme à la réalité, dans une telle expérience, ces contours devraient s'estomper, en quelque endroit, en passant de l'état condensé à l'état de gelée à réfringence faible.

Ce qui n'est pas.

2°) Il faut donc admettre que la substance manno-arabino-uronique, loin de constituer une couche spéciale, imprègne au contraire le squelette chitino-hémi-cellulosique :

Elle diffuse largement hors de cette trame dans les parties jeunes, pour donner la gelée hyaline.

Elle s'épaissit, elle s'enrichit en arabinose et s'incruste dans la trame âgée, en donnant la zone cornée et blanche.

Cette diffluence de la gelée hyaline peut être due à une hydrolyse-diastasique dans la trame jeune, on peut penser aussi qu'elle provient d'une sécrétion particulièrement active de cette matière par le protoplasme du filament au début de la formation des membranes.

L'abondance de la gelée hyaline nous ferait plutôt pencher pour cette dernière façon de voir, sans que nous puissions pour l'instant apporter de raisons plus décisive.

CONCLUSIONS CONCERNANT LES MUCILAGES D'AURICULARIA MESENERICA

Autant qu'on peut le déduire d'une étude qui n'a pas la prétention d'être définitive, dans un domaine si neuf :

Les mucilages extraits d'*Auricularia mesenterica* semblent résulter de la solubilisation d'une substance spéciale présente dans les membranes des filaments du thalle.

Ces membranes paraissent essentiellement composées d'un squelette chitino-hémicellulosique formé en majeure partie d'un polyholoside de glucose.

Mais cette trame serait imprégnée par une substance complexe manno-arabino-uronique dont les molécules seraient plus ou moins riches en arabinose et en acide uronique suivant l'âge de la membrane.

Dans la zone la plus jeune, c'est-à-dire à l'extrémité du thalle, les filaments laissent abondamment diffuser le mucilage le moins condensé, sous forme d'une abondante gelée hyaline soluble dans l'alcool faible (65°).

L'analyse nous a montré que cette gelée était surtout à base de mannose, ne contenant guère que 12 % d'arabinose et autant d'acide uronique (mannuronique vraisemblablement).

La trame chitino-hémicellulosique retiendrait, par contre, les molécules les plus condensées, que seule l'hydrolyse par l'eau bouillante solubiliserait à la longue.

L'analyse nous a montré que cet extrait était composé en proportion notable encore par du mannose, mais qu'il était beaucoup plus riche en arabinose (25 %) et en acide uronique (18 %).

Chimiquement, ces substances mucilagineuses ont une structure qui n'est pas sans analogie avec celle de certains produits que l'on a retirés des Plantes supérieures et des Algues : mucilages de la graine de Lin, du Plantain : de l'écorce d'Orme ; mucilages de certaines *Cyanophycées*, voire de certaines gommés : en ce sens qu'elles sont composées comme elles, de molécules de sucres simples, de natures diverses, unies à un noyau uronique,

Elles sont bien à classer dans le groupe des POLYURONIDES dont nous parlions dans notre introduction.

La présence du mannose n'est pas courant dans les gommés et les mucilages des plantes supérieures.

On ne l'a guère signalé, à notre connaissance, que dans la gomme de cerisier (BUTLER et CRETCHER [79] ; le Mucilage du SALEP (PRINGSHEIM ET LISS [80]) : de la Trigonelle (KLACES ET NIEMAN [81]) du Bulbe de Lis (J. PARKIN [82]) : dans le gelin de *Thorea* (J. AUGIER [83]).

Elle semble, au contraire, moins rare dans les extraits aqueux des Champignons, car on l'a signalé déjà dans *Bulgaria inquinans* (URLANDER ET TOLLENS [84]) ; chez *Lactarius scrobiculatus*, *Lenzites saepiaria*, *Exidia auricula judæ*, *Scleroderma vulgare* ; *Calocera viscosa*. (ZELLNER et ses collaborateurs [85]).

L'originalité de ces substances résiderait surtout, si le fait était confirmé, dans la présence d'un noyau mannuronique que l'on ne connaît jusqu'à présent que dans un seul produit végétal : l'algine, mucilage extrait des Algues brunes.

LE MUCILAGE

de

TREMELLA MESENERICA

Il faut rapprocher des mucilages d'*Auricularia*, la gelée hyaline qui gonfle le thalle des *Tremelles*.

Ce matériel eut été très favorable à nos recherches, car la proportion du mucilage est grande dans chaque exemplaire, si le Champignon avait pu être récolté en quantité suffisante.

On ne le trouve malheureusement qu'à l'état isolé et en petit nombre dans la région parisienne, et c'est toujours un hasard heureux qui doit le faire découvrir sur les branches tombées à terre, où il se rencontre d'ordinaire.

C'est ainsi qu'au cours d'une dizaine d'années nous n'avons guère pu récolter qu'une trentaine d'individus dont quelques-uns fort petits et totaliser peut-être 300 gr. de champignon frais, soit à peine 6 à 8 gr. de substance sèche.

Il était bien impossible de faire dans ces conditions une étude complète du mucilage qui était apparu dès les premiers essais assez voisin de ceux que nous venons d'étudier.

Les indications recueillies ne sont cependant pas sans intérêt.

Ce sont ces résultats partiels que nous nous proposons d'exposer brièvement dans le présent chapitre.

TREMELLA MESENTERICA

Fig. 1

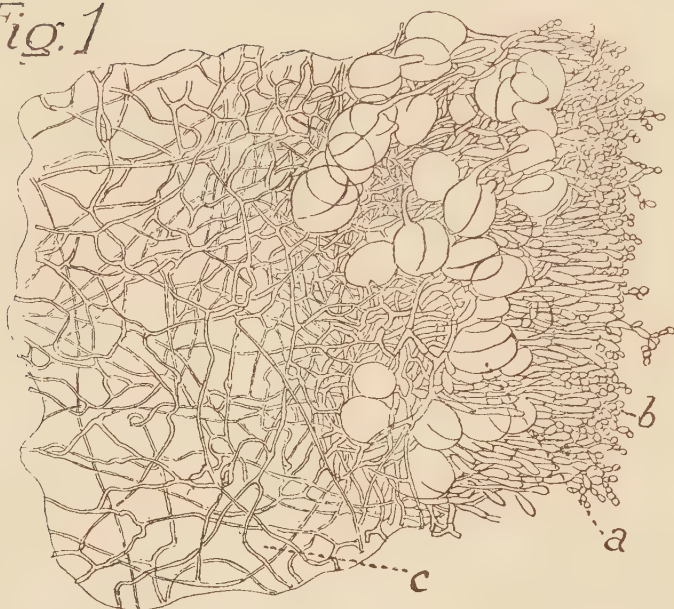


Fig. 2



Fig. 3



Fig. 4

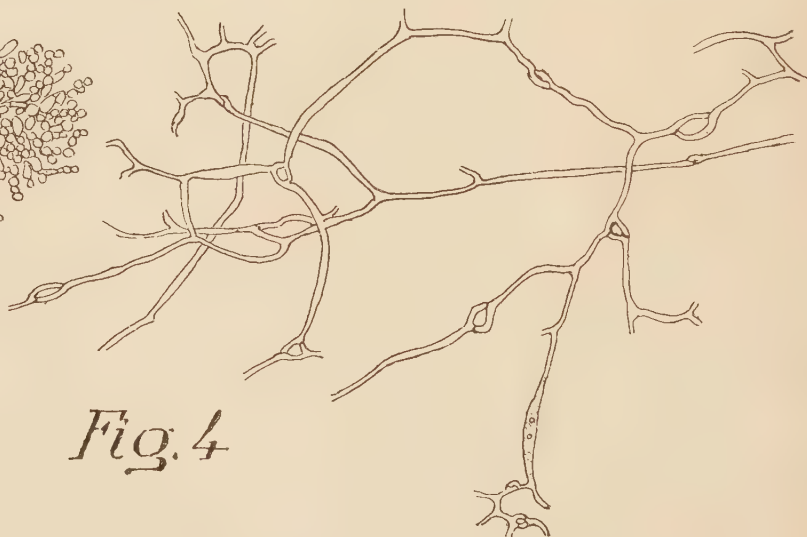


Fig. 1 — Coupe très grossie de la région externe du thalle — a) jeunes basides
b) bouquet de conidies — c) gelée parcourue par les hyphes.

Fig. 2. — Une jeune baside.

Fig. 3 — Un bouquet de conidies.

Fig. 4 — Détail des hyphes, avec anses d'anastomoses et dikaryon.

1. — GENERALITES SYSTEMATIQUES ET MORPHOLOGIQUES

Le tableau de la page 24 indique suffisamment la place qu'occupent les TREMELLACÉES dans le groupe des PROTOBASIDIOMYCÈTES.

Ce qui distingue du point de vue systématique *Tremella* d'*Auricularia*, c'est la présence de basides cloisonnées longitudinalement en quatre loges par deux cloisons perpendiculaires entre elles.

Chacune des cellules ainsi formées produit le stérigmate portant la spore.

Le réceptacle des *Tremelles* est bien caractéristique :

Entièrement gélatineux, tremblottant (tremens) cérébriforme, d'une couleur jaune plus ou moins orangée, il apparaît de novembre à mars, en touffes irrégulières de quelques centimètres de diamètre sur les branches tombées à terre des arbres feuillus.

Il est assez difficile de distinguer l'espèce *mesenterica* (Fr. ex Retz.) de l'espèce voisine *lutescens* (Fr. ex Pers.) par un simple examen macroscopique : *lutescens* est un peu plus petit et plus pâle, plissé à petits plis, plus rare aussi.

Il faut recourir au microscope et examiner les spores qui sont ellipsoïdes ($14 \times 10 \mu$) chez *T. mesenterica* et globuleuses (13 à 15μ) chez *T. lutescens*.

Sous l'objectif, une coupe mince de Champignon frais, se présente comme un feutrage de filaments fins, enchevêtrés d'une façon assez lâche vers l'intérieur, de plus en plus serrés et presque parallèles vers l'extérieur, baignant entièrement dans une gelée transparente, peu réfringente, optiquement vide.

Les filaments, moins ténus que ceux d'*Auricularia*, ont environ 2μ de diamètre. ils sont cloisonnés, ramifiés, anastomosés en un réseau très compliqué, mais leurs parois, bien visibles sont minces, homogènes et tranchent à contour net sur le fond de gelée.

De très nombreux rameaux portent vers leur extrémité un chapelet de petites conidies arrondies de 1 à 2μ de diamètre, formant des sortes de grappes un peu au-dessous de la surface libre du thalle.

Plongées, au contraire, au milieu du feutrage le plus dense, et prenant naissance seulement sur certains rameaux, les basides apparaissent comme des ellipsoïdes volumineux de 10 à 15μ de diamètre cloisonnés (ou en voie de division) poussant un long stérigmate qui porte la spore, à travers le mucilage, vers la périphérie.

Le mucilage semble relativement aussi abondant dans les Champignons qui n'ont encore que quelques millimètres, et dont la consistance est identique à celle de l'adulte.

Rien ne décèle extérieurement la façon dont il est produit, et dans le thalle gorgé d'eau, on ne voit jamais le contour des filaments s'estomper en se gélifiant.

2. — INDICATIONS CONCERNANT LA COMPOSITION CHIMIQUE DU MUCILAGE

Lorsqu'on plonge une coupe fine du thalle dans le ROUGE DE RUTHÉNium, elle se colore violemment et rapidement en un rouge pourpre qui résiste aux rinçages à l'eau pure.

L'examen microscopique montre que toutes les membranes des filaments, des conidies, des basides, des stérigmates et des spores sont énergiquement teintées ; mais qu'elles tranchent radicalement sur le fond resté visqueux et presque incolore du mucilage qui les baigne.

Ceci semblerait indiquer la présence d'acide uronique dans les membranes et les exclure de la gelée. Mais la différence de coloration ne provient, comme pour *Auricularia*, que d'une simple différence de condensation des constituants des membranes et du mucilage : de la très faible teneur en matière sèche du produit visqueux et de la fine épaisseur sous laquelle on l'observe.

Cette gelée apparemment presque incolore donne des filaments très fortement teintés lorsqu'on la fait flocculer par affusion d'alcool fort, et l'on peut présumer par là qu'elle contient un noyau uronique comme le reste du thalle.

Ces indications sont confirmées par les essais effectués, sur le thalle desséché, avec la NAPHTORÉSORCINE qui donne intensément par la méthode habituelle la teinte violette caractéristique.

L'ORCINE, en milieu chlorhydrique concentré, décèle également, à côté d'hexoses, manifestés par la coloration rouge orangé du début, la présence de substances capables de fournir abondamment du furfural à l'hydrolyse : pentoses ou acides uroniques.

3. — EXTRACTION ET PROPRIETES DU MUCILAGE

Le Champignon a été, sitôt la récolte, nettoyé rapidement sous un filet d'eau, puis essuyé et jeté dans de l'alcool fort, bouillant.

Une partie de la matière colorante est dissoute dans le liquide de fixation, mais bien que son titre se soit notablement abaissé, celui-ci ne devient pas visqueux contrairement à ce qui s'était produit chez *Auricularia*.

s Lorsqu'on se décida à extraire le mucilage, on commença donc, sans crainte, par épuiser le thalle par de l'alcool à 90° bouillant, puis à 85° de façon à le débarrasser le plus possible des matières qui pouvaient gêner : lipides, tannins, glucides à petite molécule, matières albuminoïdes, sels, etc., solubles dans ces conditions.

Les Tremelles ainsi préparées n'ont plus qu'un faible volume ; elles sont devenues fermes, peu colorées mais retiennent encore une petite quantité de cendres. (5,3 %).

Un tel matériel repris par de l'alcool dilué (60°) bouillant ne gonfle pas et ne perd qu'une quantité négligeable de substance, ce qui le différencie nettement d'*Auricularia mesenterica*.

Le mucilage ne commence à se laisser entraîner d'une façon notable que par l'alcool éthylique bouillant, titrant 35° ; et pratiquement nous avons réalisé l'épuisement par l'alcool à 25°.

Dans ces conditions, presque toute la substance gonfle et se disperse dans le solvant. Le produit, très visqueux, obtenu ne peut être filtré que sur toile. Il se présente sous l'aspect d'un colloïde laiteux, illisible au polarimètre, entraînant une notable proportion d'éléments figurés sous forme de conidies, de spores, de fragments d'hyphes, etc. On se débarrasse de l'alcool par distillation sous pression réduite, mais on ne peut guère purifier davantage avant d'avoir fait tomber la viscosité par une hydrolyse partielle.

A la concentration de 1 % de substance sèche environ, le mucilage extrait ne se laisse coaguler :

ni par les acides acétique, chlorhydrique, sulfurique, nitrique,

ni par les bases alcalines,

mais on le précipite en filaments par l'alcool fort,

en caillots plus ou moins gros par le sous acétate de plomb et la baryte,

assez mal par l'acide phosphotungstique (1) ou par la chaux.

D'une façon générale, la coagulation s'effectue plus facilement que celle du mucilage extrait d'*Auricularia* par l'alcool à 65°.

Au point de vue chimique, la pseudo-solution est sensiblement neutre et ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Elle est susceptible cependant de livrer une grande quantité de réducteur par l'hydrolyse acide qui s'avère assez pénible sur un essai.

4. — HYDROLYSE ACIDE

L'hydrolyse de la pseudo-solution est tentée à feu nu, au réfrigérant ascendant, par l'acide sulfurique à raison de 4% du poids de la liqueur.

Au bout d'une heure, la viscosité est tombée, et l'on peut aisément filtrer le dépôt minime rassemblé au fond du ballon.

L'hydrolysate est dextrogyre, mais la rotation est faible malgré une concentration en matière sèche supérieure à 1 %.

$$[\alpha] = + 0^{\circ}16' \qquad l = 2 \text{ dm.}$$

Ce pouvoir rotatoire varie fort peu au cours de l'opération, tandis que le réducteur augmente progressivement.

Après 9 heures et demie :

$$[\alpha] = + 0^{\circ}14' \qquad l = 2 \text{ dm.}$$

compté en mannose, $R = 0,80 \%$ environ.

Le pouvoir rotatoire spécifique de la liqueur s'avère donc voisin de

$$[\alpha]_D = + 15^{\circ}$$

Ces données varient à peine après trois nouvelles heures de chauffe ; cependant l'hydrolysate n'est pas très foncé.

La neutralisation de la liqueur par la baryte et le carbonate de baryum est conduite comme d'ordinaire.

(1) Acide phosphotungstique ordinaire pur ($P^2 O_5$, 12 TuO_2 , 42 H_2O) 10 gr.

Acide sulfurique pur 5 gr.

Eau Q. S. p. 100 cm^3 .

Une certaine quantité de baryum demeure solubilisé dans la liqueur neutre. Il s'agit d'une petite quantité de matière uronique que l'on identifie par la réaction classique de la naphtorésorcine, après l'avoir séparée par évaporation sous pression réduite et épuisement alcoolique.

La liqueur contenant les sucres n'a qu'un pouvoir rotatoire faible:

$$\begin{aligned} [\alpha]_D &= + 12^\circ \text{ environ} \\ \alpha &= + 1^\circ 02' & R &= 4,2 \, \% \end{aligned}$$

L'addition de phényl-hydrazine provoque, à froid, une cristallisation typique de mannose-hydrazone en oursins, et à chaud, une abondante production de glucosazone en longues aiguilles groupées en aigrettes.

L'abondance de ces cristallisations témoigne de la présence et même de la prédominance pondérale du mannose dans le mucilage.

Après filtration, la liqueur abandonne encore par refroidissement une petite quantité d'une autre osazone que nous n'avons pu identifier avec certitude et qui pourrait être l'arabinosazone ou la xylosazone. La cristallisation semble gênée, soit parce que le sucre est altéré, soit par ce qu'il se trouve une matière étrangère dans la liqueur.

La présence d'un méthyl-pentose est exclue, car nous n'avons pas observé de méthylfurfurol dans le distillat chlorhydrique effectué avec de l'acide chlorhydrique à 12 %. Le produit de condensation avec la phloroglucine est vert presque noir. La présence d'un pentose, est confirmée, au contraire, par le dosage du furfurol dont nous parlerons plus loin.

Le xylonobromure de cadmiun avait peu de chance d'être obtenu dans un milieu si complexe et si riche en mannose ; nous avons cependant cru bon de sacrifier une grande partie de l'hydrolysât à cet essai qui fut tenté selon la technique de G. BERTRAND [86] ; mais sans succès.

Cette tentative devra évidemment être contrôlée, car une seule tentative ne peut donner une certitude. Elle concluait plutôt à la présence de l'arabinose.

Mais quoi qu'il en soit, si la présence d'un pentose (surtout de l'arabinose) est avérée, à côté du mannose, il restera à expliquer la faiblesse du pouvoir rotatoire spécifique de la liqueur sucrée.

Faiblesse qui ne peut se comprendre que si une substance négative fait sentir son influence, celle-là même sans doute qui gêne la cristallisation des osazones.

Peut-être s'agit-il seulement d'une substance azotée provenant de l'hydrolyse du protoplasme libéré par dissolution des membranes des filaments.

5. — PROPORTION DES CONSTITUANTS

Les indications concernant la présence d'un noyau uronique et de pentose dans le mucilage de *Tremella mesenterica* sont confirmées par les dosages de CO² et de furfurol effectués sur la poudre du Champignon épuisée par l'alcool à 85° bouillant.

La technique des opérations est la même que celle utilisée pour *Auricularia mesenterica* et nous la décrivons dans la dernière partie du présent travail.

Le thalle livre ainsi :

3,01 % de son poids de gaz carbonique.
et 23,8° % — furfurol-phloroglucide.

poids analysé	CO ²	furfurol-phlor.	% du poids sec de thalle épuisé
0,614 gr.	18,5 mg.		3,01 %
0,684 -		163 mg.	23,8 %

Cette proportion est nettement supérieure à celle trouvée pour le thalle d'*Auricularia mesenterica* épuisé de même façon :

2,12 % de son poids de gaz carbonique.
14,4 % — furfurol-phloroglucide.

Ce à quoi il fallait s'attendre, puisque c'est tout le thalle de *Tremella mesenterica* qui s'est solubilisé dans les liqueurs d'extraction, alors que plus de 50 % du thalle d'*Auricularia* ont résisté, au contraire, aux traitements alcooliques et aqueux ; ne renfermant sensiblement que du glucose et de la glucosamine.

Le poids de CO² extrait de *Tremella* correspond à :

$$3,01 \times 4 = 12,04 \% \text{ de lactone uronique}$$

Ce poids permet de déduire la quantité de polyholoside de pentose présent dans le thalle :

12,04 % de lactone uronique sont capables de livrer :

4,01 % de furfurol-phloroglucide

C'est donc : $23,8 - 4,01 = 19,79$ % de furfurol-phloroglucide qui reviennent au pentose ; ce qui correspond à :

20,0 % environ de polyholoside de pentose

Ces chiffres établis pour le thalle épuisé, nous font connaître très approximativement la proportion de lactone et de polyholoside de pentose dans ce que nous avons appelé le mucilage de *Tremella mesenterica*, puisque tout le thalle s'est gelifié.

La proportion de mannose dans ce produit ne peut être connue exactement puisqu'on ignore le poids de matière azotée, et peut-être d'autres glucides qui peuvent l'accompagner.

Mais le chiffre obtenu en déduisant de 100 la proportion de lactone uronique, de pentose et des cendres, sera en tous cas une limite supérieure du taux de mannose, soit :

$$100 - (12,4 + 20,0 + 5,3) = 62,3 \%$$

6. — CONCLUSIONS ET COMPARAISONS

Cette rapide étude montre que :

On peut obtenir une substance mucilagineuse par simple gélification dans l'alcool très faible, ou l'eau bouillante, du thalle préalablement épuisé par l'alcool fort.

Malgré la complexité de cette substance qui contient non seulement les produits issus des membranes mais une grande partie des contenus cellulaires : glucides à grosses molécules tels que le glycogène, des matières protéiques, des sels, etc., il est possible de se faire une idée de sa composition :

absence de méthyl-pentose

présence certaine de mannose

— de pentose (sans doute arabinose)

— d'un noyau uronique

La proportion relative des constituants en s'appuyant sur les données des dosages de CO_2 et de furfurol :

est sensiblement	Ac. uronique	13 %
	Pentose	21 %
	Mannose	65 %

La comparaison de ces résultats avec ceux que nous avons obtenus pour les mucilages d'*Auricularia mesenterica* fait ressortir :

Une grande ressemblance entre les mucilages des deux espèces de Champignon :

non seulement quant à la nature des produits que l'on a extraits :
mannose, pentose (arabinose ?), acide uronique ;
mais par la proportion même de ces éléments.

Cette ressemblance est particulièrement frappante si l'on compare le mucilage de *Tremella* à celui que l'on aurait pu obtenir d'*Auricularia* par simple extraction à l'eau bouillante, sans chercher à retirer au préalable le mucilage soluble à l'alcool : c'est-à-dire au mélange des deux mucilages d'*Auricularia* dans la proportion de 1 partie du premier pour 3 du second (1).

	<i>Auricularia mesenterica</i>		<i>Tremella mes.</i>	
	mucilage	mucilage	mélange	
	n° 1	n° 2	des deux	
lact. uronique	13 %	18 %	16 %	13 %
pentose	12 %	25 %	21 %	21 %
mannose	85 %	57 %	64 %	65 %

Nous avons déjà fait remarquer que l'aspect et les propriétés physiques de ces substances étaient voisines,

Leurs réactions de coagulations, légèrement modifiées par l'hydrolyse partielle des extractions, dans le cas d'*Auricularia*, sont néanmoins comparables.

Leur pouvoir rotatoire spécifique est toujours assez faiblement positif.

La différence la plus apparente entre les deux thalles nous semble être l'absence chez *Tremella mesenterica*, ou du moins l'importance bien moindre, du polyholoside de glucose très résistant, qui était si abondant, au contraire, chez *Auricularia mesenterica*.

Cette différence n'est pas sans intérêt, car elle pose le problème de la structure des membranes de *Tremella*.

(1) On a extrait 12 % de mucilage soluble dans l'alcool

35 % — — — seulement dans l'eau bouillante.

Il paraît difficile d'admettre qu'elles ne soient constituées que par une substance à peine plus condensée que le mucilage dans lequel elles baignent, car leur réfringence est fort différente ; car, surtout, on verrait sans doute le contour apparent des filaments commencer à diffuser, lorsqu'on fait gonfler longuement le Champignon dans l'eau froide.

Il nous paraît plus conforme à la réalité de supposer que ces parois possèdent, comme chez *Auricularia* et (nous le verrons plus loin) comme chez *Ithyphallus impudicus*, une trame résistante chitino-hémicellulosique : mais si mince, si tenue qu'elle est passée presque inaperçue et que c'est elle que nous avons laissée comme un déchet négligeable dans nos épuisements à l'alcool bouillant.

Il serait téméraire, pour l'instant, de trancher définitivement la question. Une analyse du résidu insoluble pourrait seule nous renseigner.

Si la seconde hypothèse était avérée, ce serait un trait de plus à ajouter aux analogies déjà notées entre les thalles des deux espèces de *Protobasidiomycètes*.

DEUXIEME PARTIE

LE MUCILAGE de la VOLVE D'ITHYPHALLUS IMPUDICUS

CHAPITRE PREMIER

GENERALITES

Sans être très fréquent, *Ithyphallus impudicus*, bien connu des mycologues, facile à déterminer, est un Champignon qui n'est pas rare dans la région parisienne.

Il est assez peu engageant, d'ailleurs. Mais sa volve nous apparut dès l'abord assez riche en mucilage pour permettre une recherche intéressante.

Au reste, un essai rapide nous montra la grande facilité d'extraction de la gelée, et manifesta aussitôt ses propriétés très différentes de celles que nous avions observées dans les mucilages d'*Auricularia mesenterica* et de *Tremella mesenterica*.

Elle était nettement acide, prenait violemment la coloration au rouge de ruthénium, livrait sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré une quantité inusitée de gaz carbonique et beaucoup moins de furfurool que les substances précédemment étudiées.

Nous tenions là un produit qui contrasterait absolument avec ce que nous connaissions déjà.

Aussi n'avons-nous pas hésité longtemps à surmonter nos répugnances ; et nous fûmes bien inspiré, puisque nous eûmes la chance de pouvoir pousser de ce côté nos résultats plus loin que pour les autres Champignons, et dans une direction totalement inexplorée.

1. — DEFINITION SYSTEMATIQUE

L'étude systématique d'*Ithyphallus impudicus* avait été entreprise par LINNÉ dès 1745, puis par FRIES en 1822 [88]. Elle a été reprise récemment encore par LÖHWAG [89].

C'est un Champignon HOMOBASIDIÉ ANGIOCARPE (Gasteromycète), de la famille de PHALLACÉES, aux espèces nombreuses et variées dans les régions chaudes, mais dont nous ne possédons chez nous que deux genres : *Ithyphallus* et *Mutinus*.

Ithyphallus impudicus est le type du premier de ces genres.

Voici le résumé de ses caractères d'après A. MAUBLANC [90] :

« Champignon jeune : souterrain, ovoïde ou globuleux, élastique, ayant l'aspect d'un œuf, s'ouvrant bientôt pour laisser échapper le réceptacle.

(Adulte). Chapeau conique, ovoïde (4-5 cm. de haut) coiffant le haut du pied, bords libres ; entièrement couvert d'une substance verdâtre à odeur repoussante, qui tombe en déliquescence et met à nu la surface du chapeau, blanchâtre et orné d'un réseau saillant alvéolaire.

« Pied allongé (10-20 cm.) épais de 3 cm., aminci aux deux extrémités creux, fragile, percé de petits trous.

« Volve épaisse, persistant à la base du pied, blanche, reliée à un cordon mycélien.

« Spores jaunâtres très pâles ellipsoïdales, $3.5 \times 1.5\mu$.

« Habitat : été-automne, à terre dans les bois, les haies, les jardins.

« Comestible à l'état d'œuf, sa saveur rappelle un peu celle du radis ; adulte, son odeur repoussante suffit à le faire rejeter ».

Ces caractères, très faciles à reconnaître, ne permettent aucune hésitation dans l'identification des sujets.

...L'élasticité du Champignon à l'état d'œuf... L'épaisseur de la volve, sont dûes, nous l'avons deviné, au mucilage qui n'est pas mentionné dans cette description toute extérieure.

Il est intéressant de remarquer, avant de commencer notre étude, que cette substance n'est pas un détail de structure fortuit et spécial à *Ithyphallus impudicus* : nous la retrouverions avec plus ou moins grande abondance chez toutes les *Phallacées* dont elle est un des caractères communs :

Ce qui caractérise, en effet, cette famille, c'est en particulier son peridium épais doublé de mucilage qui entoure le Champignon dans le jeune âge, et à l'intérieur duquel s'édifient toujours les différents organes de l'adulte.

Notons aussi que d'après l'étude de Lohwag, critiquant les travaux antérieurs de E. Fischer, la partie supérieure gélifiée de la volve d'*Ithyphallus impudicus* correspondrait en réalité au chapeau des *Amanités* : suggestion intéressante qui pourrait permettre peut-être d'étendre, un jour, plus loin qu'aux *Phallacées*, les conclusions des présentes recherches.

Quoiqu'il en soit : pas plus que pour *Auricularia* ou *Tremella*, aucun mycologue, à notre connaissance, ne s'est occupé spécialement de ce mucilage, ni pour en dire la nature chimique, ni même pour en déceler simplement l'origine et l'évolution.

Nous en étions donc réduit aux seules observations macroscopiques pour nous guider, au début, sur le meilleur temps de la récolte, les conditions de l'autolyse, etc...

2. — OBSERVATIONS MORPHOLOGIQUES CONCERNANT LE MUCILAGE DE LA VOLVE

La gelée de la volve se distingue dès que le bourgeon qui prend naissance sur le filament mycélien atteint 1 ou 2 ^m/_m de diamètre.

Dans la masse feutrée très blanche et indifférenciée qui forme cette première ébauche de l'organe reproducteur, une zone hyaline apparaît à la périphérie, sous la cuticule externe, entourant presque complètement la partie centrale. Cette zone ne cesse de croître en importance à mesure que le Champignon grossit, protégeant la zone fertile placée immédiatement sous elle.

Lorsque l' « œuf » atteint sa maturité, il a ordinairement 5 à 6 cm. de diamètre et pèse 40 à 70 gr.

La volve a une épaisseur de 8 à 10 ^{m/m} environ, si la saison n'a pas été trop sèche. Elle est constituée par deux membranes blanches, résistantes, de quelques millimètres d'épaisseur enserrant une masse abondante de gelée assez ferme, jaune pâle, transparente, qui occupe toute la partie intermédiaire. La membrane externe la plus épaisse est légèrement cirreuse.

Au microscope, elle apparaît comme un feutrage de filaments assez divers. De grosses cellules irrégulières forment la couche épidermique ; — des filaments assez fins (3 à 5 μ d'épaisseur) constituent la partie la plus profonde et se continuent dans la gelée.

Le feutrage est très serré à la périphérie ; il renferme de nombreuses cellules géantes, contenant de volumineux sphérocristaux d'oxalate de calcium, déjà signalés par DE BARY [91], et une multitude de petites cellules presque jointives, contenant une matière cirreuse soluble dans la benzine, rendant à peu près imperméable cette couche externe.

Le feutrage devient beaucoup plus lâche dans la zone profonde et surtout dans la gelée sous-jacente.

Celle-ci se montre parfaitement limpide et peu réfringente ; mais comme les mucilages d'*Auricularia* et de *Tremella*, elle est traversée en tous sens par de longs filaments flexueux, ramifiés, anastomosés en un réseau compliqué, continuant le feutrage de la partie profonde de la membrane externe et se raccordant avec celui de la membrane interne de la volve.

Ces filaments cloisonnés, binucléés, portent de nombreuses boucles d'anastomose bien visibles ; leur paroi sont minces et de contour parfaitement net, même lorsque le mucilage qui les baigne est saturé d'eau.

La membrane interne, beaucoup plus fragile, parfois presque translucide est constituée par un feutrage de filaments identiques à ceux qui traversent la gelée mais dont la direction générale est orientée dans le sens longitudinal. Elle est ordinairement très mince et ne renferme pas de concrétions visibles.

Immédiatement sous la volve, se trouve la masse compacte des spores, englobées dans une glèbe verdâtre. Elles remplissent les alvéoles sinueuses portées par la surface externe du chapeau en doigt de gant qui occupe la partie moyenne de l'œuf.

ITHYPHALLUS IMPUDICUS



Fig. 1 — *Ithyphallus impudicus* à l'état d'œuf : S. stipe — C. chapeau — G. gelée — Pe et Pi, periidium externe et interne.

Fig. 2. — Coupe très grossie du periidium externe, avec sphérules d'oxalate de Ca.



ITHYPHALLUS IMPUDICUS

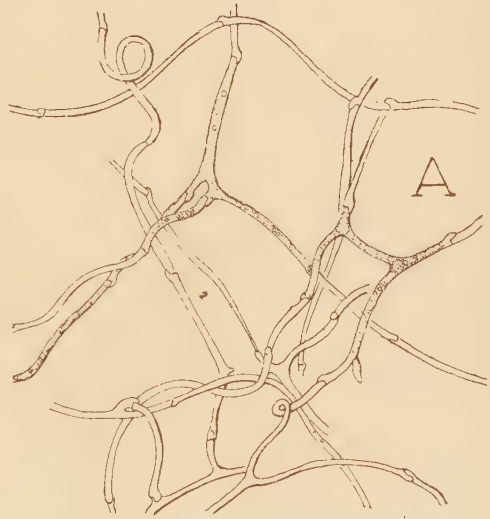


Fig. 3 — Coupe très grossie du periidium interne.

Fig. 4 — Détails des hyphes parcourant la gelée — anses d'anastomose et dikaryones.

Tout au centre, entouré par le chapeau qui le coiffe sans y adhérer, se dresse le jeune stipe : petit cigare blanc et creux aminci aux deux bouts, long de 3 ou 4 ^{cm}, large de 1, formé d'un réseau très dense de filaments, dont l'allongement très rapide a déjà fait l'objet de nombreuses recherches.

Lorsque les spores sont arrivées à maturité, la volve est déchirée par le stipe qui grandit brusquement et atteint en quelques heures une vingtaine de centimètres, entraînant avec lui chapeau et glèbe fertile.

La glèbe ferme et inodore jusqu'à présent, tombe alors en déliquescence entraînant à terre les spores : mais elle répand en même temps une odeur nauséabonde qui attire de nombreuses mouches dont les pattes engluées contribuent efficacement à la dissémination.

Le chapeau dénudé, et le stipe se flétrissent aussitôt ; la volve déchirée persiste au contraire quelque temps au pied du Champignon.

On voit la gelée se liquéfier plus ou moins rapidement en commençant par la partie moyenne et libérer peu à peu les deux feuillets qui la contenaient.

Elle donne quelques centimètres-cube d'un liquide jaunâtre qui s'accumule à la base de la volve formant coupe ; puis tout finit par être absorbé par le sol.

COLORATION AU ROUGE DE RUTHENIUM

Si l'on essaie de teinter une coupe ou une fraction de gelée par une solution très étendue de rouge de ruthenium, on a la surprise de voir (contrairement à ce qui se passait pour *Auricularia* et *Tremella*) la gelée réagir violemment et se teinter intensément en se coagulant au contact du colorant, au point que les couches plus profondes sont protégées par la pellicule imperméable formée.

Les filaments font de même.

Si les vues de MANGIN sont exactes, ces substances doivent être très franchement uroniques.

3. — RECOLTE ET FIXATION DES VOLVES

Ces observations faites au début de nos recherches nous renseignaient assez sur le moment le plus favorable à la récolte.

Il était normal de recueillir le Champignon à l'état d'œuf, le plus près possible de sa maturité, car alors la gelée est la plus abondante, mais aussi avant l'élongation du stipe quand le travail d'autolyse n'est pas encore amorcé.

Le transport et le nettoyage étaient faciles ainsi.

Lorsqu'*Ithyphallus* était trouvé à l'état adulte, on se débarrassait sur place du stipe et du chapeau, on n'emportait que la volve et la portion de mucilage non encore liquéfiée. Mais le nettoyage rigoureux était, dans ce cas, impossible car les membranes étaient devenues très fragiles ; la gelée étant en outre partiellement hydrolysée et dans un état chimique mal défini, on ne pouvait l'utiliser que pour l'étude de l'autolyse.

La difficulté était sans doute un peu plus grande de découvrir le Champignon alors qu'il était enfoui en terre et ne se laissait apercevoir qu'à peine sous les feuilles ; ce n'était qu'un hasard qui nous le faisait découvrir sous cette forme lorsqu'il était isolé ; mais le plus souvent nous le trouvions au voisinage de Champignons adultes dont la puanteur nous avait alerté.

C'est ainsi que nous l'avons recueilli plusieurs années de suite dans des gîtes assez riches, malheureusement fort rares, et d'étendue très restreintes que nous avions repérés auparavant et où nous étions

sûr de le rencontrer à l'état de maturité voulue dans la première quinzaine de juin ou en fin de septembre.

Nous avons pu récolter ainsi une centaine d'échantillons par an dans la région parisienne (1).

Le travail de fixation des volves d'*Ithyphallus* était relativement facile et rapide : il a toujours été effectué quelques heures après la récolte.

L'œuf nettoyé était coupé en deux ; puis une pression des doigts faisait sauter stipe et chapeau ; on séparait d'un coup de canif le faux tissu qui forme la base du Champignon (la partie la plus rapprochée du réseau mycélien) ; enfin la partie de la volve restante, contenant toute la masse gélatineuse, était plongée dans l'alcool fort et froid qui la desséchait.

Ainsi que nous le dirons plus loin, la volve recueillie dans ces conditions ne contient pas encore de diastases hydrolysantes et celle qui apparaît à l'élongation du stipe ne résiste pas à ce traitement alcoolique. Il était donc inutile, par conséquent, de chercher à la détruire par l'ébullition.

(1) Les gîtes les plus abondants furent :

Forêt de SÉNART (S.-et-O.) voisinage du carrefour de Montgeron.

Forêt de RAMBOUILLET (S.-et-O.) boqueteaux du Gros Rouvre.

Forêt de RETZ (Aisne) voisinage du poste forestier de la Maison-Neuve.

CHAPITRE DEUXIÈME

EXTRACTION, PURIFICATION ET PROPRIETES DU MUCILAGE

1. — EXTRACTION DU MUCILAGE

On aurait pu par simple grattage des deux membranes de la volve séparer une grande partie de la gelée qu'elles contiennent.

Ce procédé avait l'avantage d'éliminer radicalement les produits étrangers, cireux, sucrés ou azotés venant de ces enveloppes ; mais il aurait été long et n'allait pas sans pertes notables, ce qui est d'autant plus fâcheux qu'en réalité le produit sec contenu dans le mucilage est infime : le plus souvent à peine 2 ou 3 % du poids frais :

10,2 mg. de produit brut sec, riche en éléments figurés, pour 352 mg. de gelée fraîche.

Nous l'avons laissé entendre au début de ce travail, c'est cette rareté du matériel de départ qui fait l'une des grosses difficultés de telles recherches : il importe donc de ne rien perdre.

En fait, le mucilage mis en contact avec de l'eau, même froide, s'y gonfle indéfiniment, donnant un liquide très visqueux que l'on peut étendre à volonté. Il est donc facile de l'extraire de la volve par voie aqueuse sans hydrolyse préalable ; et comme il est au contraire peu soluble dans l'alcool fort, une première purification facile nous est permise.

Voici pratiquement la méthode suivie :

Les volves, provenant de 4 à 5 kilogr. de Champignon, partiellement desséchés dans l'alcool de fixation sont épuisés aussi complètement que possible dans l'alcool à 95°, puis après hâchage en menus morceaux par l'alcool à 70°.

Après passage à la presse, et évaporation à l'air de l'alcool restant, la galette émiettée est mise à digérer dans un grand volume d'eau

tiède. Le mucilage gonfle et se dissout lentement. On épuise à fond.

La filtration des 10 ou 15 litres du produit obtenu extrêmement visqueux est une opération particulièrement longue et fastidieuse ; elle dure plusieurs jours. Il n'est guère avantageux d'opérer sur filtre bûchner ou à chaud.

Le filtrat peut être évaporé au bain-marie : il donne des lamelles souples, transparentes, jaunes clair, faciles à recueillir, car elles se détachent d'elles-mêmes de la cuvette à évaporation par suite du retrait considérable qu'elles subissent à la dessiccation. On peut les broyer au mortier et obtenir des paillettes ou une poudre assez maniable malgré son hygroscopicité.

On a préféré cependant préparer le produit sous la forme d'une neige déjà assez blanche en concentrant, sous pression réduite, le filtrat jusqu'à la teneur de 2 % environ en matière sèche (ce que l'on suit aisément au polarimètre) et en précipitant le mucilage par affusion ménagée d'alcool fort.

En versant l'alcool d'un seul coup, la gelée précipite sous forme de gros filaments visqueux très peu maniables.

En opérant au contraire, par petites quantités de 5 à 10 cc. et en redissolvant chaque fois le précipité qui apparaît par une agitation énergique, on finit par obtenir à un certain moment une liqueur trouble dans laquelle quelques cc. d'alcool, en excès, précipitent toute la substance en grains extrêmement fins, faciles à recueillir sur filtre.

On dessèche finalement la matière obtenue à l'alcool et à l'éther.

2. — PROPRIÉTÉS PRINCIPALES DU PRODUIT BRUT

Cette substance évaporée sous vide est extrêmement légère. Elle apparaît sous la forme d'une neige à peine teintée, très divisée et par suite très apte aux purifications ultérieures mais assez hygroscopique ; elle ne peut être conservée sous cette forme qu'avec précaution.

Bien privée d'alcool, elle est sans odeur, d'une saveur fade, légèrement aigrelette.

ACIDITÉ ET VISCOSITÉ. — Elle se dissout aisément, à nouveau dans l'eau froide ou chaude en donnant un liquide très épais, acide (P.H. 4,4), d'une viscosité remarquable pour un poids infime de substance sèche :

A 20°5 une solution contenant 0,16 % de matière sèche seulement donne une durée de passage au viscosimètre à écoulement 257 fois supérieure à celle de l'eau dans les mêmes conditions.

POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE. — La solution ainsi préparée, légèrement teintée, est très transparente. Elle dévie franchement à gauche la lumière polarisée et le pouvoir rotatoire spécifique de cette substance est voisin de :

$$[\alpha]_D = - 80^\circ$$

Une solution contenant 0,254 % de matière sèche donne une rotation de $\alpha = - 0^\circ 36'$ au tube à 3 dm.

$$[\alpha]_D = 60 / 0,254 \times 3 = - 78^\circ$$

RÉACTIONS DE COAGULATION. — Une solution contenant 2 % de matière sèche environ coagule par affusion de quelques gouttes de sels de métaux lourds.

La matière mucilagineuse est également précipitée de la solution par
 les métaux alcalino-terreux,
 les acides forts,
 l'alcool éthylique de titre supérieur à 35°,
 le mélange d'alcool éthylique et méthylique de titre voisin.

Le résumé de ces réactions peut être rassemblé dans le tableau suivant :

NATURE DU RÉACTIF	TEMPÉRATURE	RÉACTION	OBSERVATIONS
S/acétate de plomb	à froid	gros caillots blancs	
Réactif mercurique	id.	id.	
Ac. phosphotungstique	id.	id.	
Nitrate d'argent	id.	caillots blancs	noircissent à la lumière
Sulfate de cuivre	ébullition	caillots bleus transparents	insolubles en milieu cuivrique, solubles dans l'eau pure.
Liq. de Fehling	id.	id.	id.
Baryte ou BaCl ²	à froid	caillots blancs	jaunes à chaud.
Strontiane	id.	id.	
Potasse ou soude	id.	rien	
Chaux ou CaCl ²	id.	rien	

NATURE DU RÉACTIF	TEMPÉRATURE	RÉACTION	OBSERVATIONS
Acide chlorhydri.	à froid	flocons blancs fins	lentement.
Acide sulfurique	id.	id.	lentement moins facilement
Acide acétique	id.	rien	
Alcool éthylique	id.	gros filaments ou neige fine	

La potasse ni la soude ne précipitent le mucilage de la solution ; à chaud, elles ne brunissent que très faiblement la liqueur si la concentration est faible.

La baryte dans ces conditions donne un composé jaune vif.

ABSENCE DE RÉDUCTEUR

Préparé comme nous l'avons dit : c'est-à-dire à partir d'œufs non éclatés, jamais le mucilage ne révèle la moindre trace de réducteur quelque soit le niveau de purification où nous soyons arrivés.

L'alcool de fixation des volves n'en présente pas de trace, pas plus que les flocons neigeux que nous avons obtenus par le procédé ci-dessus.

TENEUR EN CENDRES

Il s'en faut cependant que nous soyons arrivés à un produit pur : car si le pouvoir rotatoire spécifique calculé à partir du poids sec est voisin de $[\alpha]_D^{20} = -80^\circ$: il oscille toujours un peu, de quelques unités en plus ou en moins.

Il s'en faut surtout que nous ayons un produit exempt de cendres. La calcination à feu doux nous révèle une teneur variable suivant les préparations, mais qui peut atteindre 18 à 19 % (1).

La calcination est d'ailleurs très pénible et il faut laver plusieurs fois pour pouvoir oxyder complètement le charbon formé.

Ces cendres sont très alcalines ; elles sont, ainsi que nous le montrerons plus tard, extrêmement riches en potassium.

(1) Les premiers mucilages, préparés sans prendre la précaution d'épuiser complètement les volves par l'alcool faible, donnaient des teneurs de 20 à 21 % de cendres ; la floculation entraînant tous les sels mis en solution.

On y reconnaît aussi un peu de fer qui donne leur teinte rouille aux cendres, et une petite quantité de calcium, à l'état de carbonates ou d'oxydes.

Voici le résultat d'un dosage pour un produit partiellement purifié :

0,856 gr. de mucilage analysé (poids sec 105°)		
cendres solubles dans l'eau ($C O^3 K^2$)	132 mg.	soit 15,3 %
cendres insolubles (carbonates et oxydes de Ca et de Fe)	33 mg.	— 3,9 %
ensemble	165 mg.	19,2 %

alcalinité totale saturée par

22,5 cc. d'HCl N/10, ce qui correspond à 155 mg. de $C O^3 K^2$, soit sensiblement : 94 % du poids des cendres et 18,8 % du poids sec étudié.

TENEUR EN AZOTE

L'odeur dégagée pendant la calcination, et qui rappelle celle que l'on sent en brûlant du papier, nous indique que nous n'avons que très peu d'azote dans notre substance et sans doute à l'état d'impureté. L'action de la chaux sodée donne également très peu d'ammoniac.

Un dosage précis par la méthode ordinaire de KJELDHAL nous montre que l'azote se trouve seulement dans une proportion inférieure à 1/1000 dans le produit purifié cité plus haut.

(0,4 mg. d'azote pour 1,004 gr. de substance analysée).

Cette proportion est beaucoup trop faible pour que nous puissions penser avoir affaire à un composé dont la molécule serait formée de noyaux azotés.

Le mucilage est donc de nature glucidique, comme ceux que nous avons extraits des thalles d'*Auricularia* et de *Tremella*.

Mais l'ensemble des caractères que nous venons de décrire ne permet cependant pas de pousser plus loin la comparaison :

Sa solubilité aisée dans l'eau froide et sa grande insolubilité dans l'alcool même faible,

L'acidité notable de ses solutions et sa coloration intense par les colorants basiques, comme le rouge de ruthénium,

Sa coagulation par les acides,

Sa forte teneur en sel,

le distinguent totalement des deux mucilages étudiés.

Ces caractères nous font penser, au contraire, qu'il s'agit ici d'un composé où un radical acide, partiellement salifié, joue sans doute le rôle essentiel.

L'hydrolyse doit nous l'apprendre : mais pour qu'elle soit possible, il faut commencer par purifier complètement le produit et le débarrasser de ses cendres.

3. — PURIFICATION DU MUCILAGE

La purification d'une telle substance paraissait laborieuse. Une remise en solution suivie d'une nouvelle précipitation par l'alcool se montrait d'une efficacité médiocre et serait d'un rendement désastreux en produit pur, s'il fallait renouveler plusieurs fois l'opération.

La dialyse au travers de sacs en collodion fut tentée, mais sans plus de succès que pour le mucilage d'*Auricularia* ; car notre produit absorbait dans ces conditions des quantités énormes d'eau (plus de 500 fois le poids de substance sèche) et sans que la teneur en cendre baisse d'une façon notable.

Ce devait être, spécialement, si le colloïde dialysé était un sel, et si les cendres ne provenaient pas seulement des impuretés adsorbées.

Ce qui importait d'ailleurs, c'était moins d'avoir un produit pur, qu'une substance débarrassée de ses cendres, c'est-à-dire privée aussi des métaux fixés à la molécule organique.

Le procédé efficace, auquel nous nous sommes arrêté, fut une sorte de dialyse en milieu chlorhydrique (P.H. = 2) de la neige très divisée, préparée comme nous l'avons dit précédemment.

Une vingtaine de grammes de cette substance sont mis en suspension dans un litre d'HCl à 5 % (en poids), où ils ne se dissolvent que faiblement, et abandonnés à la température ordinaire.

On agite plusieurs fois. Au bout d'une douzaine d'heures de contact, on décante et on remplace le liquide par une solution chlorhydrique de même concentration.

La poudre qui se dépose a été modifiée : elle n'est plus que très faiblement soluble dans l'eau pure (voir plus loin).

Le potassium combiné au mucilage est passé à l'état de chlorure dans le liquide chlorhydrique et en même temps une grande partie des sels adsorbés ont été entraînés.

Grâce à l'insolubilité acquise par la poudre ainsi traitée, on peut désormais continuer la dialyse à des valeurs du P.H. progressivement croissantes sans risquer de perdre du produit.

On décante donc les solutions acides et on les remplace petit à petit par de l'eau pure.

Cet artifice très efficace dispense de déterminer d'une façon plus précise le P.H. optimum de la dialyse, car on passe certainement par lui en remontant progressivement de P.H. 2 correspondant à l'acide chlorhydrique, à P.H. 4 acidité du mucilage pur.

Le lavage est poursuivi quatre ou cinq jours et l'on suit la teneur en HCl par une solution de nitrate d'argent (1).

Lorsque les chlorures ont disparu, on retient sur un filtre le produit purifié, on lave à l'alcool fort pour le dessécher partiellement, puis à l'alcool absolu, à l'éther, enfin on l'abandonne quelques jours sous le vide sulfurique.

Il nous a été possible d'obtenir par la technique décrite environ 1 gramme de mucilage purifié pour 400 gr. de Champignon frais, soit 10 ou 15 gr. de ce produit par année de récolte normale.

4. — PROPRIETES PRINCIPALES DU MUCILAGE PURIFIÉ

La substance obtenue est absolument blanche, très légère, sorte de poudre impalpable, très peu hygroscopique et peu sensible à la lumière.

Nous avons pu la conserver pendant plusieurs mois et même pendant plusieurs années sans altération.

Elle est sans odeur, mais de saveur franchement acide.

Sa teneur en cendres est tombée à un taux assez faible, souvent inférieur à 0,5 % du poids sec :

1,8 mg. de cendres pour 342 mg. de produit sec, soit	0,5 %
0,2 mg. de cendres pour 342 mg. de produit sec, soit	0,14 %

(1) Le mucilage n'étant pas rigoureusement insoluble dans l'eau, une solution à N/100 de nitrate d'argent donnerait un louche que l'on pourrait confondre avec des traces d'AgCl², aussi faut-il opérer avec une solution à N/1000 qui révèle encore 1/100000 d'HCl, mais est incapable de précipiter le mucilage.

et la couleur brune du résidu montre que c'est le fer qui résiste le dernier à la purification.

Elle est devenue très peu soluble dans l'eau pure : à 14° il ne s'en dissout pas 0,1 g. dans 100 cc.

Un excès de substance est mis en contact pendant 48 heures, à la température ordinaire avec 100 cc. d'eau et fréquemment agité. La solution filtrée est ensuite évaporée à l'étuve à 105°.

On trouve 92 mg. pour 100 gr. d'eau à 14°.

La solution ainsi obtenue est franchement acide au rouge de méthyl et commence à rougir sensiblement le méthylorangé 111 : ce qui dénote un P.H. voisin de 4.

Les solutions alcalines dissolvent le produit avec la plus grande facilité en donnant des solutions visqueuses qui rappellent la solution primitive.

Ces solutions sont actives sur la lumière polarisée qu'elles dévient à gauche : et le pouvoir rotatoire spécifique obtenu est voisin de :

$$[\alpha]_D = - 95^\circ$$

pour la solution ammoniacale observée en lumière jaune : la rotation étant rapportée au poids de mucilage acide dissout dans la solution ammoniacale.

523 mg. de mucilage contenant encore 1.03 % de cendres sont dissouts dans 20 cc. d'une solution ammoniacale à 20 % ; on lit une déviation de $\alpha = - 4^\circ 52'$ au tube de 2 dm., ce qui correspond à $[\alpha]_D = - 94^\circ 2'$ à la température ambiante.

Ce chiffre est comparable à celui que nous avons trouvé pour la substance brute, si l'on tient compte de la teneur en cendres.

$[\alpha]_D = - 78^\circ$ pour une solution de mucilage à 18 % de cendres, soit : $: 78/0,82 = - 95,1$ pour la substance sans cendres.

Ceci semble indiquer que nous n'avons pas sensiblement altéré la substance dans nos différentes manipulations : ce que confirme par ailleurs l'absence totale de réducteur dans les solutions chlorhydriques ayant servi à la purification, et dans la poudre elle-même.

Un dosage de contrôle effectué par la méthode KJELDAHL nous a montré que le produit que nous avons préparé ne contient pour ainsi dire pas d'azote. Les impuretés azotées si abondantes chez les Champignons ont donc été éliminées par la technique employée :

Pour 1,121 gr. de mucilage purifié : moins de 1,7 mg. d'azote : soit environ 1/1000 de l'échantillon traité.

NATURE EXCLUSIVEMENT GLUCURONIQUE DU MUCILAGE PURIFIÉ

I — HYDROLYSE ACIDE DU MUCILAGE

L'hydrolyse acide tentée par la méthode habituelle : c'est-à-dire en mettant la poudre très peu soluble en présence d'une solution plus ou moins diluée d'un acide fort, laisse toujours une certaine proportion de produit inattaqué, quelle que soit la finesse des grains et quelle que soit la durée et la température du chauffage.

Le résidu ressemble d'ailleurs tout à fait au produit dont il provient, comme cela a été observé pour l'algine qui est comme nous le verrons, chimiquement analogue (P. RICARD [92]).

On ne pouvait espérer avoir un meilleur rendement en partant du mucilage brut très soluble dans l'eau.

Dans un acide suffisamment dilué, il ne précipiterait pas ; mais une opération tentée dans ces conditions serait interminable en raison de la richesse exceptionnelle de ce matériel en sels organiques qui « tamponneraient » la réaction. Il faudrait s'attendre aussi aux plus grandes difficultés pour purifier les produits issus de l'hydrolyse.

Nous avons obtenu au contraire un résultat très satisfaisant en partant d'un mucilage privé de cendre, et en le traitant suivant la méthode depuis longtemps préconisée pour l'hydrolyse de la cellulose : c'est-à-dire en le triturant au préalable dans l'acide sulfurique concentré (dens. 1,82), qui le dissout entièrement à froid.

Le sirop ainsi obtenu est ensuite versé goutte à goutte dans un volume d'eau distillée tel que la concentration tombe à 5 gr. d'acide pour 100 gr. d'eau.

L'opération est assez délicate à mener, car il faut éviter un brunissement intempestif qui indiquerait une destruction de matière et gênerait les lectures polarimétriques ;

Mais on obtient aisément un bon résultat :

- 1°) En traitant une poudre parfaitement sèche ;
 - 2°) En versant l'acide par très petites portions et malaxant bien chaque fois la pâte obtenue ;
 - 3°) Enfin, en opérant à basse température.
- (nous opérons à la température de la glace fondante.)

A vrai dire, dans cette opération environ 1/5 de la poudre semble insoluble, mais ce résidu est très facilement recueilli dans la liqueur étendue d'eau ; et si on le lave abondamment à l'eau pure, puis le sèche à l'alcool et dans l'étuve, on constate qu'il est demeuré très blanc et qu'on peut le traiter à nouveau par la méthode préconisée plus haut. Les 4/5 se dissolvent encore, et le résidu toujours blanc, est repris une troisième fois (1).

Tout se trouve ainsi pratiquement dissout et donne finalement un liquide jaune clair contenant 1,3 à 1,5 % de substance sèche.

On conduit ensuite l'hydrolyse à l'autoclave ou dans un ballon pyrex, muni d'un réfrigérant ascendant, et à feu nu.

L'inconvénient de ce procédé est surtout de nous donner par l'action de l'acide concentré, un produit dont l'état d'hydrolyse partielle est variable suivant la rapidité avec laquelle on a opéré la dissolution et par suite d'exiger un temps variable pour l'hydrolyse complémentaire.

Avec de faibles quantités de mucilage, la dissolution peut s'effectuer rapidement (en quelques minutes), et la liqueur étendue, obtenue par dilution du sirop, n'est pas encore réductrice et très fortement lévogyre.

Si l'on opère avec des quantités plus importantes et sans se pres-

(1) Ces dissolutions successives ne nous semblent pas devoir être imputées à une différence de composition chimique, car ces différents résidus se dissolvent dans le même poids d'acide avec la même facilité que la poudre primitive. Elles sont dues simplement à la difficulté mécanique qu'il y a à mettre en présence de quelques centimètres cubes d'acide tous les grains d'une poudre volumineuse qui fait pâte. La blancheur des petits grumeaux non dissouts montre d'ailleurs suffisamment que leur surface n'a pas été touchée par l'acide dans le malaxage de la pâte épaisse.

ser, cette liqueur étendue peut devenir nettement réductrice et à peine levogyre ou même légèrement dextrogyre.

Quantité de mucilage mis en œuvre	Durée approximative de la dissolution dans $\text{SO}^4 \text{H}^2$ dens. 1,82	Liqueur étendue ramenée à 1 % de substance sèche	
		R % en glucose	α_2 Lu
1,850 gr.	10 minutes	Nul	— $1^{\circ},36'$
15,0 gr.	15 id.	0,2 %	— $1^{\circ},02'$
10,3 gr.	35 id.	0,4 %	+ $0^{\circ},02'$

Les liqueurs ne sont pas notablement plus foncées dans un cas ou dans l'autre. Le rendement en réducteur nous a semblé finalement comparable et voisin de 70 %. Ce qui peut assez facilement s'expliquer, car on conçoit volontiers que la prolongation du contact avec l'acide concentré et froid pendant une demie heure, puisse n'être guère plus néfaste à la substance traitée, que l'acidité déjà considérable de 5 % d'acide sulfurique à la température d'ébullition, pendant trois ou quatre heures.

Or, c'est de cette durée qu'il faut prolonger l'hydrolyse lorsque la dissolution a été très rapide ; l'opération à feu nu dure 12 heures dans ce cas, et 8 heures environ lorsque l'hydrolyse à froid a déjà été profonde.

Voici le détail d'une expérience :

1.530 gr. de mucilage séché à l'étuve à 105° sont dissouts dans 3,6 cc. de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ (Dens. 1,83), puis le sirop étendu dans 120 cc. d'eau distillée ce qui correspond à une concentration en substance sèche de 1,20 % environ et à une concentration en acide de 5 % en poids.

La dissolution dans l'acide concentré, ayant été effectuée rapidement, la liqueur est, avant chauffage, fortement lévogyre, à peine réductrice et très peu colorée : il faudra une douzaine d'heures pour conduire par l'ébullition l'hydrolyse à son terme.

Le réducteur apparaît assez rapidement pendant les trois premières heures, plus lentement ensuite.

Parallèlement, le pouvoir rotatoire de la liqueur, d'abord négatif, diminue rapidement, puis croît lentement par valeurs positives jusqu'à se stabiliser aux environs de $[\alpha]_D = + 22^{\circ}$ (le réducteur étant évalué en glucose).

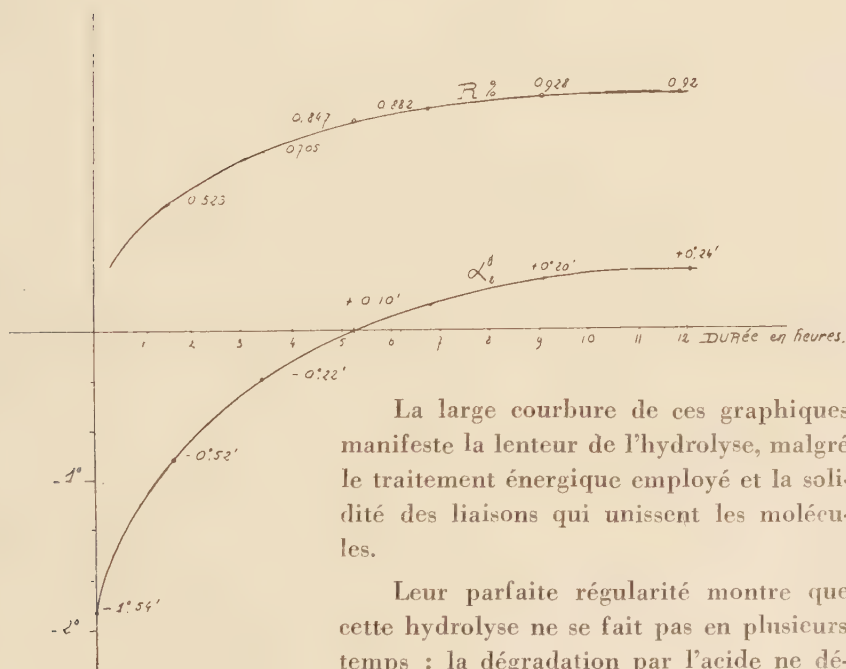
La liqueur a pris à la fin une teinte ambrée assez prononcée, et

laisse déposer au bout de quelques heures des flocons noirâtres qui décèlent une certaine destruction de matière.

Le rendement, dans l'expérience citée, effectuée avec précaution, est montée à 74 % environ.

Ci-dessous le tableau et les courbes d'hydrolyse :

Durée de l'ébullition	α'_2 lu	R % en glucose	$[\alpha]_D$	Observations
0 h. 00	— 1°54'	traces	— 94°	La concentration en substance sèche de la liqueur traitée était de 1,24 %.
0 h. 25 m.	— 1°24'	—		
1 h. 20	— 0°52'	0,523		
3 h. 30	— 0°22'	0,705		
5 h. 15	+ 0°02'	0,847		Le rendement de l'hydrolyse est de $\frac{0,92}{1,24} = 0,74$
6 h. 45	+ 0°10'	0,882		
9 h. 00	+ 0°20'	0,928		
12 h. 00	+ 0°24'	0,928	+ 22°	



La large courbure de ces graphiques manifeste la lenteur de l'hydrolyse, malgré le traitement énergique employé et la solidité des liaisons qui unissent les molécules.

Leur parfaite régularité montre que cette hydrolyse ne se fait pas en plusieurs temps : la dégradation par l'acide ne dé-

tache pas de gros blocs liés entre eux d'une façon moins résistante que les molécules qui les constituent, ce qui se traduirait par des paliers.

Enfin, ces courbes manifestent également la destruction de matière, car la courbe polarimétrique continue à croître encore notablement, tandis que le réducteur n'augmente qu'à peine : ce qui ne peut s'expliquer que si du réducteur dextrogyre se détruit, en même temps qu'apparaît en quantité équivalente du réducteur nouveau, aux dépens de molécules lévogyres.

Les courbes obtenues à partir d'un produit initial plus profondément hydrolysé ont exactement la même allure; tout se passe comme si l'hydrolyse à froid dans l'acide concentré correspondait à 2, 3 ou 4 heures d'hydrolyse dans l'acide étendu et bouillant.

Dans tous les cas on aboutit à une liqueur fortement réductrice, ambrée, mais suffisamment lisible au polarimètre et dont le pouvoir rotatoire spécifique calculé en glucose est voisin de :

$$[\alpha]_D = + 23^\circ$$

(à une unité près en plus ou en moins).

2 — NATURE URONIQUE DU PRODUIT DE L'HYDROLYSE

Le liquide refroidi et filtré est traité par une quantité de baryte un peu inférieure à celle qu'exige la neutralisation complète.

On veille, surtout à la fin de l'opération, à ce que la température ni l'alcalinité ne s'élève nulle part d'une façon notable, car le produit traité est particulièrement sensible et brunit très facilement.

On achève la neutralisation par un excès de carbonate de baryum et on porte le tout à l'ébullition pendant quelques minutes pour décomposer la lactone uronique.

Le liquide, filtré, neutre au bromothymol, est concentré sous pression réduite jusqu'à la consistance d'un sirop épais.

Il contient une notable proportion de baryum combiné.

ABSENCE DE SUCRE SIMPLE

Le produit est d'abord épuisé par l'alcool à 95° bouillant, puis à 85°.

Le sirop se dessèche complètement en donnant des croutes ou des grumeaux brunâtres insolubles.

Les alcools d'épuisement sont faiblement teintés, très faiblement réducteurs et ne dissolvent pas 3/1000 de la substance.

16 gr. de substance sèche, hydrolysée, traitée par 400 cc. d'alcool à 85° ne livrent que 0,055 gr. de réducteur et la déviation polarimétrique est inappréciable.

On doit donc penser que l'hydrolyse, cependant poussée à fond, n'a libéré aucuns sucres simples (car ils auraient été entraînés en grande partie dans ces conditions) et par suite : que le mucilage initial n'en contenait pas.

Ce résultat négatif, fort intéressant, sera confirmé par les dosages de gaz carbonique et de furfurol obtenus à partir du mucilage pulvérent.

Une telle absence de sucre dans les produits d'hydrolyse suffit à distinguer chimiquement le mucilage de la volve d'*Ithyphallus impudicus* des mucilages étudiés déjà dans *Auricularia* et *Tremella*, ou des pectines extraites des Plantes supérieures qui toutes livrent du sucre en quantité notable par l'action des acides étendus.

Elle fait songer plutôt à l'algine des Algues brunes, dont nous avons rappelé qu'elle est composée uniquement d'acides uroniques.

Il en est ainsi en effet :

L'hydrolysate est formé uniquement d'acide glucuronique qu'il est possible de caractériser sans ambiguïté.

CARACTÉRISATION DE L'ACIDE URONIQUE

1°) Le produit issu de l'hydrolyse a les caractères d'un acide faible et le pourcentage de baryum contenu dans son sel correspond à la proportion réalisée dans un uronate :

Le résidu, épuisé, débarrassé de l'alcool est extrêmement soluble dans l'eau avec laquelle elle donne une solution brune illisible au polarimètre.

Cette solution renferme une quantité considérable de baryum que l'on peut décomposer par l'acide sulfurique étendu.

Pour évaluer toutefois la proportion de baryum dans ce sel, il importait de commencer par purifier le produit, par la méthode classique des affusions ménagées d'alcool fort.

La solution est concentrée à 5 % environ et additionnée, par très petites portions, d'alcool absolu qui détermine l'apparition d'un flo-

culat de moins en moins foncé, de plus en plus visqueux et de plus en plus lent à précipiter.

Lorsque le précipité barytique est à peine teinté, et se colle en se déposant très lentement aux parois du verre, on verse d'un coup un volume d'alcool fort, et on porte à la glacière jusqu'au lendemain.

Ce sel est lavé dans un peu d'alcool frais, à l'alcool absolu, à l'éther, enfin évaporé sous vide.

La quantité de baryum contenu dans un poids connu de ce sel purifié est dosé sans difficulté.

On trouve, aux erreurs d'expérience près des chiffres très voisins de ceux que la théorie indique pour l'uronate de baryum :

$$\text{soit } \frac{\text{Ba}}{(\text{C}^6 \text{ H}^9 \text{ O}^7)^2 \text{ Ba}} = 26,3 \%$$

Exp. : 366,5 mg. de substance donnent 166,4 mg. de $\text{SO}^4 \text{ Ba}$ contenant 97,6 mg. de baryum, soit :

$$\frac{\text{Ba}}{\text{substance}} = \frac{97,6}{366,5} = 26,6 \%$$

484,4 mg. de substance donnent 222,1 mg. de $\text{SO}^4 \text{ Ba}$ contenant 130 mg. de barum, soit :

$$\frac{\text{Ba}}{\text{substance}} = \frac{130,7}{484,4} = 26,9 \%$$

2° Le sel ou l'acide sont réducteurs, autant que l'acide glucuronique.

Ils réduisent à froid la liqueur de Fehling et, en 36 heures, ils donnent un poids d'oxydule correspondant à 34 % de celui que l'on aurait obtenu à chaud par la technique de G. Bertrand.

A chaud, par cette technique, 1 gramme de notre acide réduit comme 0,961 gr. de glucose.

Exp. 55,2 mg. d'acide uronique (pesé sous la forme d'uronate de baryum) donnent 100,8 mg. d'oxydule de cuivre, correspondant à 531 mg. de glucose.

Le rapport ac. uronique/glucose = 0,961

D'après T. MIWA [93] 1 gr. d'acide glucuronique réduit comme 0,9625 de glucose, ces deux chiffres sont comme on le voit très comparables.

3°) L'oxydation au brome détruit le réducteur, mais beaucoup plus lentement qu'il ne le ferait pour un sucre simple.

C'est ainsi qu'au bout de 48 heures, il reste encore 52 % du réducteur inattaqué : il faut une dizaine de jours pour que l'oxydation soit totale et on n'observe au bout de ce temps aucun dépôt dans le fond du ballon où s'effectue l'oxydation.

4°) Les réactions colorées avec l'orcine et avec la naphtorésorcine en milieu chlorhydriques sont celles de l'acide glucuronique.

En chauffant au bain marie bouillant une solution de notre acide avec un peu d'orcine et une quantité d'acide HCl telle que la concentration en acide chlorhydrique, soit d'environ 18 %, on voit apparaître une coloration violacée analogue à celle que fournissent pentoses et acides uroniques.

Si à la place d'orcine on a mis de la naphtorésorcine, on obtient au bout d'une dizaine de minutes une abondante matière colorante noirâtre qui floccule dans la liqueur.

Après refroidissement :

A) Quelques cc. d'éther sulfurique agités avec cette liqueur dissolvent entièrement la matière colorante et surnagent en prenant une magnifique couleur violette présentant une bande d'absorption à droite de la raie D du spectre.

B) L'alcool (quelques gouttes) versé dans la liqueur chlorhydrique, s'y mêle et dissout entièrement la matière colorante en donnant une belle coloration bleue (avec faible fluorescence rougeâtre).

C) Quelques centimètres cubes de benzine cristallisable, agités avec cette liqueur bleue dissolvent entièrement la matière colorante et surnagent en donnant une belle coloration violette, analogue à celle donnée par l'éther.

D) Le chloroforme agité dans les mêmes conditions avec la liqueur bleue alcoolique dissout lui aussi complètement la matière colorante en donnant un liquide violet améthiste qui tombe au fond de l'éprouvette.

Dans tous ces cas, le liquide primitif est entièrement décoloré et ne présente qu'une teinte faiblement jaunâtre.

La solubilité dans la benzine et dans le chloroforme de la matière colorante, sont une indication en faveur de l'acide glucuronique.

5^e) La production de furfural et de gaz carbonique sous l'action de l'acide chlorhydrique à 12 % est abondante et correspond à la quantité théorique que doit fournir, dans ces conditions, un acide uronique.

Ne disposant toutefois que de quantités réduites d'acide purifié, nous avons préféré faire les dosages, non sur les produits d'hydrolyse, mais sur le mucilage pulvérulent original, plus facile à manier et dont nous étions moins pauvre.

Ce ne pouvait avoir aucun inconvénient, si ce produit n'était constitué, comme nous allons le voir, que par des noyaux uroniques. Nous en aurions même, ainsi, la meilleure démonstration.

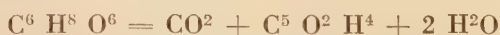
Les dosages ont été conduits suivant la technique que nous décrivons dans la dernière partie de ce travail.

Les chiffres trouvés sont très voisins des chiffres théoriques : TOLLENS a montré que la lactone glucuronique donne un poids de phloroglucide furolique égal au 1/3 de son poids propre :

Nous trouvons

Poids de substance	Phloroglucide pesé	1/3 théorique
0,485 mg.	0,167 mg.	0,162 mg.
1,702 mg.	0,569 mg.	0,567 mg.

La réaction



indique que le CO² que l'on peut recueillir est égal à 25 % du poids de la lactone. Or, nous trouvons :

Poids de substance	CO ² trouvé	%	CO ² calculé	%
184 mg.	47.5 mg.	25,7	46,0 mg.	25,0
183 mg.	47 mg.	25,6	45,7 mg.	25,0

Toutes ces indications convergentes démontrent, à n'en pas douter, que l'hydrolysate est bien constitué par des acides uroniques.

En outre, la proportion du furfural et du gaz carbonique, correspondant exactement à la quantité que donne un acide uronique, bien que les dosages aient été effectués sur la poudre de mucilage purifié, confirme ce qu'avait déjà montré l'épuisement alcoolique de l'hy-

drolysat : savoir qu'il n'entre ni sucre, ni matière étrangère (en qualité notable, du moins) dans la constitution de ce mucilage.

4. — IDENTIFICATION DE L'ACIDE GLUCURONIQUE

La solubilité dans la benzine et le chloroforme de la matière colorante obtenue par la condensation avec la naphtorésorcine, ne convient, nous l'avons déjà remarqué, qu'à l'acide glucuronique.

Mais cette indication peut être confirmée :

d'une part par l'étude des pouvoirs rotatoires spécifiques de l'acide uronique et de ses dérivés.

d'autre part par l'obtention de deux composés cristallisés : le saccharate acide de potassium et le glucuronate de cinchonine.

A) POUVOIRS ROTATOIRES SPÉCIFIQUES

Les pouvoirs rotatoires spécifiques de l'acide glucuronique, du glucuronate de Baryum, et de la lactone glucuronique, sont respectivement, d'après Ehrlich et Rehorst [94] :

glucuronate de Ba	$[\alpha]_D = + 17^{\circ}45$
lactone glucuronique	$[\alpha]_D = + 19^{\circ}25$
acide glucuronique	$[\alpha]_D = + 36^{\circ}26$

Les chiffres que nous trouvons sont les suivants :

a) Pour la glucuronate de Ba, $[\alpha]_D = + 17^{\circ}4$ (moyenne de deux déterminations).

b) Pour la lactone : $[\alpha]_D = + 20^{\circ}$ environ

c) Pour l'acide : $[\alpha]_D = + 30^{\circ}$

Le poids d'uronate contenu dans la liqueur lue au polarimètre peut être obtenu : soit en dosant le réducteur par la méthode de G. BERTRAND et en calculant la quantité d'acide uronique sur la base de 1 gramme d'acide pour 0,9625 gr. de glucose.

soit en décomposant par SO^4H^2 l'uronate et en pesant le sulfate de baryum formé.

α_1 lu	Concentration de la liqueur	$[\alpha]_D$
tube à 3 dm. $\alpha = + 1^{\circ}06$	(p. pesée de SO^4Ba) $\pi = 2,00 \%$	$[\alpha]_D = + 17^{\circ}5$
— 2 dm. $\alpha = + 0^{\circ}55$	(p. dosage du réduc) $\pi = 1,64 \%$	$[\alpha]_D = + 17^{\circ}2$

Nous avons dû nous contenter de chiffres approchés pour la lactone glucuronique, et pour l'acide lui-même, n'ayant pu utiliser de produits cristallisés.

Nous appuyant sur ce fait que la lactone se produit facilement en présence d'acide fort, nous avons laissé une solution assez pure d'acide glucuronique en présence d'un léger excès d'acide sulfurique, pendant 48 heures, à la température ambiante.

La rotation était lue dans la liqueur acide.

La concentration en lactone était évaluée par dosage du réducteur en admettant que dans la liqueur, très alcaline, de Fehling :

0,8969 gr. de lactone, produisant 1 gr. d'acide glucuronique, réduisait comme 0,9625 gr. de glucose.

On trouve ainsi :

$\alpha_2 = + 0^{\circ}60$; concentration en lactone 1,46 %, d'où $[\alpha]_D = + 20^{\circ}5$

Pour obtenir le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide lui-même, on a fait la lecture polarimétrique aussitôt que possible après la décomposition de l'uronate de Ba, à froid, par la quantité juste nécessaire d'acide SO^4H^2 étendu (déterminée à l'avance sur un essai).

On trouve :

$\alpha_2 = + 0^{\circ}50$; concentration en acide 0,820 %, d'où $[\alpha]_D = + 30^{\circ}5$

Ces chiffres ne peuvent prétendre à une grande précision, mais ils sont suffisants pour nous assurer que nous n'avons affaire ni à l'acide de mannuronique :

mannuronate de Ba	$[\alpha]_D = - 4^{\circ}5$
acide mannuronique	$[\alpha]_D$ mutarotation de $+ 16^{\circ}$ à $- 6^{\circ}$
lactone mannuronique	$[\alpha]_D = + 90^{\circ}$

ni à l'acide galacturonique :

galacturonate de Ba	$[\alpha]_D = + 24^{\circ}$
acide galacturonique	$[\alpha]_D = + 51^{\circ}$

mais bien à l'acide glucuronique.

B) PRODUITS D'OXYDATION : L'ACIDE DISACCHARIQUE

La chaîne aldéhydrique de l'acide glucuronique doit pouvoir s'oxyder soit rapidement par un traitement énergique à l'acide azotique, soit lentement par le traitement à l'eau de brome; et nous devons obtenir l'acide disaccharique ou sa lactone dont le sel acide de potassium

est peu soluble dans l'eau froide et les cristaux lanceolés, fort aigus, bien caractéristiques.

Dans l'hypothèse improbable de l'acide galacturonique nous devrions obtenir, dans les mêmes conditions, une cristallisation d'acide mucique.

L'acide mannuronique donnerait l'acide mannosaccharique.

Les deux modes d'oxydation sont tentés.

5 cc. d'une solution concentrée de lactone uronique à 5 % environ sont additionnés de 10 cc. d'acide nitrique à 36° BAUMÉ et chauffés doucement jusqu'à ce que s'amorce une vive effervescence de vapeurs nitreuses. On éloigne du feu, puis on évapore avec précaution jusqu'à sirop clair pour éliminer la majeure partie de l'acide nitrique en excès.

Malgré un long repos, nous n'observons aucune trace d'acide mucique. Le sirop est donc réchauffé, puis neutralisé à chaud par du carbonate de potassium cristallisé et sec : On en met un petit excès et on porte à l'ébullition quelques instants afin d'hydrolyser la lactone saccharique, puis on verse dans un verre et on additionne d'un excès d'acide acétique cristallisable.

Au bout de quelques heures, il se forme un dépôt blanc, en oursins cristallins de saccharate acide de potassium que l'on centrifuge, dissout dans quelques cc. d'eau bouillante et laisse cristalliser.

On observe au microscope de magnifiques aiguilles transparentes, très acérées, groupées en rosaces ou isolées et dont l'aspect caractéristique est en tous points semblable à celui que l'on obtient à partir du glucose pur.

L'oxydation au brome plus lente conduit au même résultat :

15 cc. d'acide uronique à 2 % environ sont additionnés de 2 cc. de brome et fréquemment agités dans le flacon bouché à l'émeri. Au bout de huit jours, il n'y a pas de dépôt d'acide mucique, mais après ébullition et concentration de la liqueur, pour se débarrasser du brome en excès et de la majeure partie de l'acide bromhydrique, on neutralise à chaud par un petit excès de carbonate de potassium anhydre.

On ajoute un volume d'acide acétique et il se fait bientôt une très belle cristallisation de saccharate acide de potassium dont on reconnaît les aiguilles caractéristiques et si pur qu'il est inutile de le faire recristalliser.

C) CRISTALLISATION DU GLUCURONATE DE CINCHONINE



Bien que nous ayons pu préparer quelques décigrammes d'un acide uronique assez pur, nous n'avons pu obtenir la lactone glucuronique cristallisée, malgré deux ou trois jours de repos de la solution aqueuse concentrée et cela plusieurs fois : peut-être simplement faute de pouvoir amorcer.

Craignant de voir s'oxyder ces liqueurs en les abandonnant plus longtemps à l'air, nous les avons utilisées pour tenter de produire le sel de cinchonine bien caractérisé.

Elles nous ont donné, de fait, très facilement, une magnifique cristallisation qui prenait les liqueurs en masse, au bout de quelques minutes dès que nous pûmes amorcer.

L'acide uronique légèrement étendu jusqu'à consistance de sirop clair, est neutralisé à chaud, par un petit excès de cinchonine pure cristallisée, qui se dissout aisément.

On porte un instant à l'ébullition afin de détruire la lactone uronique, puis on refroidit et élimine l'excès de cinchonine par le chloroforme, en agitant énergiquement la liqueur avec ce solvant.

Le liquide décanté, puis légèrement concentré ne tarde pas à cristalliser en donnant de très fines aiguilles incolores, groupées en houppes ou en balais ; parfois en rosaces et en oursins.

Ces cristaux sont lavés dans un peu d'eau froide, dans de l'alcool faible ; puis desséchés par l'alcool absolu, enfin portés prudemment à l'étuve.

Une petite portion a été redissoute dans quelques cc. d'eau chaude et abandonnée après légère concentration et amorçage à une seconde cristallisation qui se produit très rapidement.

Les constantes physiques d'un tel produit sont celles qu'indiquent NEUBERG et REHORST. (M. CHAMBRON [94]).

Ces fines aiguilles desséchées forment de petits flocons blancs, très légers, qui commencent à brunir au bloc Maquenne vers 190° et fondent instantanément à 205°.

(NEUBERG p.f. = 204° ; REHORST p.f. = 199°-200°)

Le pouvoir rotatoire spécifique est voisin de celui qu'indiquent ces auteurs :

0,38 mg. dans 10 cc. d'eau donnent à 15° une rotation de 1°03 au

tube à 2 dm. en lumière jaune.

$$[\alpha]_D = + 135^\circ$$

$$(\text{NEUBERG } [\alpha] = + 138^\circ 6 ; \text{REHORST } [\alpha]_D = + 135^\circ)$$

CONCLUSION

Ces résultats prouvent indiscutablement que c'est l'acide glucuronique qui constitue le terme final de l'hydrolyse acide du mucilage purifié, et cela, à l'exclusion de tout sucre.

Une telle conclusion fait de ce mucilage d'*Ithyphallus impudicus* une substance nouvelle : entièrement distincte des mucilages extraits des Champignons que nous avons étudiés, et même de tous les mucilages connus.

Il n'a de comparable que le mucilage très particulier des Algues brunes, l'Algine, constituée elle aussi, exclusivement par des acides uroniques, mais dont l'acide de base est l'acide mannuronique et non l'acide glucuronique présent ici.

L'acide glucuronique n'est pas totalement inconnu dans les mucilages ou les gommes : on l'a signalé, associé au glucose dans le mucilage sécrété par *Diplococcus pneumoniae* et uni au galactose dans le noyau aldobionique de la gomme arabique. Mais jamais, à notre connaissance, seul.

L'existence d'acide glucuronique dans un Champignon n'a rien qui doive nous étonner outre mesure, puisque le glucose y est fréquemment représenté d'une façon plus ou moins implicite, et que l'acide glucuronique peut en dériver par simple oxydation de la chaîne alcool primaire.

CHAPITRE QUATRIÈME

LE MUCILAGE NATUREL DE LA VOLVE

1. — ALGINE, PHALLINE ET MUCILAGE NATUREL DE LA VOLVE

L'analogie de constitution que nous venons de mettre en évidence entre l'algine et le mucilage **purifié** d'*Ithyphallus impudicus* se traduit aussi par certaines ressemblances de propriétés qu'il n'est pas arbitraire de relever maintenant.

SOLUBILITÉ. — Tous les deux présentent une grande insolubilité dans l'eau et dans les acides faiblement étendus ; mais sont facilement dissouts par les solutions alcalines.

PRÉCIPITATION. — Ces solutions alcalines sont précipitées ou coagulées par les sels des métaux lourds et alcalino terreux ainsi que par l'alcool partiellement étendu.

POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE. — Les deux substances sont fortement lévogyres : algine $[\alpha]_D = -134^\circ$; phalline (1) $[\alpha]_D = -95^\circ$ et l'hydrolyse fait lentement croître ce pouvoir rotatoire jusqu'à des valeurs faiblement positives.

... **POUVOIR RÉDUCTEUR.** — Ni l'une ni l'autre ne sont réductrices avant hydrolyse ce qui implique que les molécules uroniques sont liées entre elles par leur chaîne aldéhydique.

ACIDITÉ. — Elles sont au contraire toutes deux franchement acides, d'une acidité faible comparable à celle de l'acide acétique (P.H. 4).

Ces propriétés nous permettent d'ajouter que non seulement algine et phalline se ressemblent par leurs constituants élémentaires (exclusivement uroniques), mais encore, sans doute, par l'arrangement même de ces constituants à l'intérieur de la molécule.

(1) Nous appellerons désormais « **phalline** » le produit analogue à l'algine, obtenu après purification acide et ne donnant que de l'acide glucuronique à l'hydrolyse.

Dès maintenant toutefois quelques remarques s'imposent :

1^{re}) La grosseur des molécules doit différer assez notablement. Si nous sommes certainement, dans les deux cas, en présence de grosses molécules : comme l'indiquent assez l'état colloïdal des solutions et la difficulté des hydrolyses : le degré de polymérisation doit être moindre dans le cas du mucilage de Champignon car l'attaque par les acides est plus rapide et surtout beaucoup plus complète que pour l'algine.

C'est ainsi que l'acide sulfurique concentré et froid dissout complètement la phalline alors que l'algine n'est que faiblement désagrégée.

2^o) Il faut surtout se rappeler que ce que nous comparons ici : ce ne sont pas deux produits bruts extraits de même façon de la plante, mais un produit déjà énergiquement traité par les acides, sous prétexte de purification et une substance à peine modifiée par l'extraction alcaline du thalle des Phéophycées.

La phalline n'est pas la substance élaborée par le Champignon car celle-ci, nous l'avons dit, est très facilement soluble dans l'eau même froide.

Il nous reste à voir en quoi diffèrent ces deux produits.

PROGRAMME DE RECHERCHES

Il est vraisemblable que le mucilage naturel est un sel alcalin de la phalline.

La quantité considérable de cendres (18 %) extraites du mucilage avant tout traitement par les acides permet de le penser, et la proportion inusitée de potassium dans ces cendres suggère qu'il s'agira d'un sel potassique.

D'autre part, l'acidité du mucilage, cependant épuisé à fond par l'alcool à 80° bouillant, afin d'entraîner les acides organiques (acétique, fumarique, etc.) qui pourraient l'imprégner, montre que les carboxyles ne sont pas tous salifiés.

Enfin, l'étude de cette acidité, variable suivant que l'on opère à chaud ou à froid, conduit à penser que certains de ces carboxyles peuvent être engagés dans une chaîne lactonique ou ester. Et il faudra dans cette hypothèse caractériser et doser l'alcool.

Ces précisions ne sont nullement indifférentes, on le comprend, car si ces produits se trouvent effectivement dans la molécule, le mu-

cilage n'est plus tant à comparer à l'algine qu'aux matières pectiques des végétaux supérieurs, tels que les concevait Ehrlich.

...Et alors il faudra nous assurer de n'avoir pas abandonné au cours de nos traitements successifs, une matière glucidique, polyholoside d'arabinose ou de galactose comme il en existe toujours dans les matières pectiques : vérifier en particulier les épuisements à l'alcool faible et surtout les liqueurs chlorhydriques qui ont servi à séparer le potassium et les sels.

D'où les quatre paragraphes de cet exposé assez délicat :

A) Etude du phallinate de potassium.

B) Etude de l'acidité libre et lactonique.

C) Recherche de l'alcool méthylique.

D) Recherche des glucides unis au noyau glucuronique.

2. — LE PHALLINATE DE POTASSIUM

Un tableau comparatif de la quantité et de l'alcalinité des cendres fournies par la calcination, fait apparaître la richesse des volves par rapport aux organes voisins, dans l'œuf » d'*Ithyphallus impudicus*.

Voici quelques chiffres obtenus en traitant chaque fois ensemble des fragments provenant d'individus différents.

ORIGINE	Poids sec étudié	Poids de cendres	% du poids sec	alcalinité en mg. de C O ₃ K ₂	% du p. des cendres	% du poids sec
Chapeaux	5,913 gr.	103 mg.	1,7 %	38 mg.	37 %	0,6 %
	7,923 —	225 —	2,9 %	109 —	48 %	1,4 %
Stipes	3,720 gr.	156 mg.	3,9 %	74 mg.	47 %	2,0 %
	6,698 gr.	289 —	4,3 %	138 —	48 %	2,1 %
Volves	5,560 gr.	439 mg.	7,9 %	355 mg.	80 %	6,4 %
	2,647 gr.	223 —	8,4 %	202 —	90 %	7,6 %
Mucilage obtenu p. grattage d. volves	0,895 gr.	102 mg.	11,4 %	96 mg.	94 %	10,7 %
	0,863 gr.	99 —	11,5 %	87 mg.	87 %	10,1 %
Mucilage purifié .	0,856 gr.	165 mg.	19,2 %	155 mg.	94 %	18,8 %
	0,899 gr.	164 mg.	18,2 %	161 mg.	98 %	18,0 %

La gelée d'*Ithyphallus impudicus* isolée grossièrement des membranes de la volve contient donc 4 fois plus de cendres et possède une alcalinité 5 fois plus grande que les autres parties du Champignon.

Cette valeur est considérable et cependant elle est inférieure à celle qui concerne le mucilage purifié par filtration et floculation dans l'alcool, car le produit isolé par grattage renferme une quantité de filaments dont le poids sec n'est pas négligeable par rapport à celui du mucilage qui les enrobe.

Quand on extrait le produit, comme nous l'avons fait au début de nos recherches, par macération des volves dans l'eau, filtration du liquide visqueux, concentration sous vide et floculation à l'aide d'alcool, on trouve une proportion de 20 à 21 % de cendres.

Ces chiffres sont un peu exagérés ; comme si les flocons retenaient en se formant une partie des sels mis en solution ; mais on obtient encore des chiffres très notables en prenant la précaution d'épuiser complètement le matériel par l'alcool faible à 75° bouillant, avant toute extraction aqueuse : afin de le débarrasser ainsi des sels et des matières étrangères sucrées et azotées qui l'imprègnent.

C'est ainsi que l'on trouve en moyenne 18,7 % de cendres et 18,4 % d'alcalinité.

La progression très apparente des pourcentages de notre tableau à mesure que l'on élimine d'une façon plus parfaite les éléments étrangers nous permet de conclure avec certitude que la richesse en cendres et l'alcalinité observée sont liées à la présence du mucilage lui-même.

Il est plus délicat de prouver que ces mêmes sels *font partie* de la molécule colloïdale et ne sont pas seulement adsorbés par les micelles.

Cependant :

a) La très forte teneur en sels vraiment exceptionnelle, serait semble-t-il, très anormale s'il s'agissait de corps simplement adsorbés.

b) La différence de solubilité signalée entre la phalline et le mucilage brut, s'explique très bien si ce dernier est le sel potassique de la *phalline* : tout ce passe comme pour l'algine insoluble et l'alginate soluble.

...Et l'on ne voit pas comment expliquer autrement une différence aussi radicale.

Il faudrait admettre que, lors des purifications acides, on a retranché de la molécule un constituant notable qui imposait à l'ensemble sa solubilité ?

Mais nous n'avons rien trouvé de semblable dans les eaux chlorhydriques, et l'alcool qui peut-être existe, et se détache partiellement,

ne modifie nullement, en tous cas (nous le montrerons plus loin), la solubilité du composé.

c) Enfin, l'apparition d'une acidité nouvelle après le traitement chlorhydrique trouve son explication naturelle dans cette hypothèse : l'acide faible ayant cédé à l'acide fort le métal qui le salifiait.

Pour toutes ces raisons il nous semble que l'on ne peut hésiter à conclure que le mucilage naturel est un sel.

Un dosage des métaux contenus dans les cendres s'impose : il nous montrera dans quelle mesure ils saturent la molécule uronique.

DOSAGE DU POTASSIUM ET DES MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT DANS LES CENDRES

Un essai qualitatif préliminaire nous assure que les cendres ne renferme que du potassium, en forte proportion ; un peu de calcium et moins encore de fer ; le tout sous forme d'oxydes ou de carbonates.

Les autres substances, s'il s'en trouve, ne sont qu'à l'état de traces négligeables : spécialement les chlorures et les nitrates éliminés sans doute par les épuisements répétés à l'alcool faible et bouillant.

En traitant les cendres par l'eau bouillante, on ne dissout pratiquement que le sel de potassium.

Le résidu laissé sur filtre sans cendre et recueilli par combustion du filtre, est transformé intégralement en oxydes par imprégnation à l'acide azotique et calcination au rouge blanc, dans une capsule de quartz. Il est alors constitué par $\text{Fe}^2 \text{O}^3$ et CaO .

Un peu d'acide chlorhydrique dilué à N/10 et froid dissout la chaux en laissant inattaqué le sesquioxyde que l'on retient sur un filtre. Enfin, le fer est à son tour solubilisé par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

Ainsi trois solutions sont préparées, contenant séparément les trois métaux à doser.

Le **potassium** est dosé par l'acide perchlorique.

La lessive alcaline qui le contient est transformée en solution nitratée par addition d'un léger excès d'acide nitrique et évaporée à sec au bain-marie. On traite ensuite le nitrate par l'acide perchlorique qui donne un perchlorate de potassium peu soluble, cristallisé ; puis on se débarrasse de l'excès de réactif par évaporation au bain de sable à 150° jusqu'à ce qu'il ne forme plus de vapeur blanche.

Le perchlorate peut être lavé par un peu d'alcool saturé de perchlorate de potassium pour éliminer le perchlorate de sodium, mais nous avons jugé la précaution inutile ; et nous nous sommes contenté de multiplier le poids de perchlorate ainsi recueilli par 0,282 pour avoir le poids de potassium contenu dans l'échantillon analysé.

Le **calcium** est dosé par l'acide oxalique.

La solution chlorhydrique est additionnée de quelques cc. d'une solution d'oxalate d'ammonium normale, puis portée à l'ébullition et saturé alors d'ammoniac en léger excès ; on continue l'ébullition pendant quelques minutes de façon à rassembler les cristaux d'oxalate de calcium, assez volumineux dans ces conditions, et très faciles à recueillir sur un petit filtre sans plis.

On lave abondamment à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de traces d'acide oxalique. On dissout alors sur le filtre l'oxalate de calcium par un peu d'acide chlorhydrique étendu, puis on lave à nouveau soigneusement le filtre de façon à recueillir tout l'acide oxalique libéré.

Cet acide est dosé par une solution titrée de permanganate de potassium et on en déduit immédiatement la quantité de calcium qui lui était uni.

Le **fer** est dosé par le permanganate :

A cet effet, la solution chlorhydrique qui le contient est versée dans un tube à essai que l'on bouche à demi après avoir ajouté quelques fragments de zinc en grenaille dont on connaît la teneur en fer.

Le tout est porté au bain-marie. Le fer à l'état ferrique est, dans ces conditions, réduit à l'état ferreux par l'hydrogène naissant au bout de quelques minutes : ce que l'on suit aisément en opérant à la touche avec une goutte de sulfocyanure de potassium.

Lorsque le zinc a disparu, la solution est refroidie rapidement à l'abri de l'air, puis étendue d'un peu d'eau distillée fraîchement bouillie pour diminuer la concentration chlorhydrique.

On oxyde ensuite à fond par une solution titrée de permanganate de potassium jusqu'à l'apparition de la teinte rose persistante.

La quantité versée pour faire passer tout le fer de l'état ferreux à l'état ferrique fait connaître la teneur en fer, relativement peu considérable.

3,16 mg. de permanganate correspondent à 5,6 mg. de fer.

Ces dosages ont été répétés plusieurs fois.

Voici les résultats correspondants à deux lots de champignons différents récoltés en 1936 et 1937.

Lot 1936		Lot 1937	
poids de mucilage 895 mg.		poids de mucilage 940 mg.	
K	69,5 mg. soit 7,76 %	K	72 mg. soit 7,66 %
Ca	21 mg. soit 2,34 %	Ca	22,9 mg. soit 2,43 %
Fe	5,5 mg. soit 0,62 %	Fe	6,2 mg. soit 0,65 %

Si le mucilage était un polyglucuronate de potassium dont tous les carboxyles étaient salifiés par le potassium, on trouverait une proportion de K sensiblement double de celle-ci :

$$\frac{\text{K}}{\text{C}^6 \text{H}^9 \text{O}^7 \text{K}} = 16,8 \%$$

S'il était un sel neutre de calcium, on trouverait une proportion de Ca quadruple de celle dosée.

$$\frac{\text{Ca}}{(\text{C}^6 \text{H}^9 \text{O}^7)^2 \text{Ca}} = 9,39 \%$$

La proportion trouvée correspond à un poly-uronate dont **une partie seulement** des carboxyles est saturée par ces métaux, ce que confirme par ailleurs l'acidité effective du mucilage extrait de la volve (PH. 4,4).

Nous montrerons plus loin que le potassium, seul, est fixé sur la molécule uronique et correspond exactement à l'acidité que fait apparaître le traitement chlorhydrique.

3. — ETUDE DE L'ACIDITE LIBRE ET LACTONIQUE DU MUCILAGE BRUT COMPARAISON AVEC LA PHALLINE

A) ACIDITÉ LIBRE DU MUCILAGE DE LA VOLVE

Le mucilage prélevé sur le Champignon frais, avant tout traitement chimique, paraît acide : une goutte de méthylorange déposée sur la tranche, fraîchement coupée, d'un œuf d'*Ithyphallus impudicus*, rôtit nettement. Cette acidité, toutefois, n'appartient pas seule au mucilage : on peut mettre, en effet, en évidence, un acide organique qui l'imprègne.

Mais il est facile de se débarrasser de ce produit étranger par des épuisements alcooliques (85°) bouillants, et l'on constate que le mucilage, après ce traitement demeure acide sur la pulpe elle-même (1).

Ce n'est donc pas la dissolution aqueuse, ni une hydrolyse partielle, qui fait apparaître cette acidité propre.

Pour la doser, nous nous sommes adressés au produit brut, préparé comme nous l'avons dit plus haut, pour le dosage du potassium et du calcium : c'est-à-dire, après épuisements alcooliques, par dissolution dans l'eau tiède, filtration, concentration sous vide, et précipitation par l'alcool.

Un poids déterminé de cette substance est mise en solution dans un volume convenable d'eau à 50° (1 gr. environ pour 150 cc.)

On titre l'acidité libre en ajoutant un volume connu, en léger excès, de potasse N 10, puis on revient à la neutralité (teinte bleue du bromothymol. phtaléine incolore), par quelques gouttes d'acide chlorhydrique N/10.

Le titrage effectué plusieurs fois, donne des chiffres très comparables :

916 mg. de mucilage sec sont neutralisés par 11,3 cc. de KOH N 10 (5,55 gr. pour 1.000), soit 62,1 mg. de KOH : (6,6 % du poids sec).

634 mg. de mucilage par 7,4 cc. de KOH N/10 (5,55 pour 1.000), soit 41,1 mg. de KOH : (6,5 % du poids sec).

B) CARBOXYLES LIÉES DANS UNE CHAÎNE ESTER OU LACTONIQUE.

La neutralisation effectuée dans ces conditions, c'est-à-dire à froid, demeure stable ; mais il n'en est pas de même si les opérations sont conduites autrement et à chaud.

Au début de nos recherches, pour faciliter l'extraction, nous dissolvions dans l'eau **bouillante** le mucilage contenu dans la pulpe épuisée par l'alcool ; et nous agissions de même pour remettre en solution le mucilage dont nous voulions doser l'acidité.

(1) L'acide organique ainsi séparé est un acide faible, facilement entraînable par la vapeur d'eau, donnant aisément des sels cristallins avec la baryte par exemple, mais faute de matière nous ne l'avons pas encore caractérisé suffisamment.

Nous avons alors la surprise de constater que les quantités de potasse nécessaires à la neutralisation variaient sensiblement suivant la durée du chauffage.

Bien plus, si après la neutralisation nous continuions à chauffer la solution neutre, le P.H. baissait au bout de peu de temps et une acidité appréciable apparaissait de nouveau.

L'ébullition prolongée de la liqueur en milieu acide ou neutre, à plus forte raison alcaline, modifie donc la molécule, en libérant certaines chaînes carboxylées qui deviennent libres. (1).

L'acidité susceptible d'apparaître ainsi est facile à doser : on porte à l'ébullition dans un ballon pyrex muni d'un réfrigérant à reflux, la solution qui a été au préalable exactement neutralisée à froid et additionnée d'une goutte de bromothymol. Dès que le mucilage redevient acide, on sature l'acidité libérée par quelques cc. d'une solution titrée de potasse N/10, simplement introduite goutte à goutte par l'extrémité ouverte du réfrigérant. On continue jusqu'à l'apparition des premières traces du réducteur, au bout de 7 à 8 heures de chauffe.

La fin de l'opération est difficile à apprécier.

Sans doute le P.H. baisse-t-il encore un peu après cette apparition du réducteur, mais comme on ne sait plus bien ce qu'on fait en saturant ainsi une solution réductrice : car on peut craindre qu'une partie de l'alcali versé serve à saturer les acides mal définis qui se forment d'ordinaire dans un début de caramélisation, nous avons préféré nous tenir toujours en-deçà et enregistrer des résultats systématiquement un peu faibles.

On constate, dans ces conditions, que le mucilage absorbe pendant ce temps, une quantité de potasse très voisine de celle qui avait été nécessaire pour la neutraliser au préalable à froid.

C'est ainsi que les 916 mg. de mucilage traités déjà comme nous l'avons dit ci-dessus, et qui avaient absorbé 11,2 cc. de KOH N 10 (soit 62,2 mg. de KOH), absorbent encore en 6 heures et demie d'ébullition, 10,9 cc. de KOH N/10, soit 60,5 mg. de potasse.

Les 634 mg. qui avaient absorbé 7,4 cc. de KOH N/10 contenant 41,1 mg. de KOH absorbent encore dans ces conditions 7,5 cc. de KOH N/10, soit 41,6 mg. de potasse.

(1) Il est donc nécessaire d'extraire à l'eau tiède ou de dissoudre dans l'eau froide le mucilage, au moins pour les recherches les plus délicates.

Ces chiffres sont certainement un peu faibles :

En milieu franchement alcalin (150 mg. de KOH dans 200 cc. d'eau pour 1.000 mg. environ de substance sèche traitée), on trouve au bout d'une heure d'ébullition 74 mg. de KOH absorbés, au moment où commence à apparaître le réducteur, pour 916 mg. de substance préalablement neutralisée.

Comment expliquer ce phénomène ?

Il est possible qu'il s'agisse de l'ouverture d'une chaîne lactonique capable de se produire en milieu basique ou neutre ou même faiblement acide ; il est possible aussi qu'il s'agisse d'une saponification d'un ester glycéro-alcoolique ou d'un glucoside peu résistant.

Les méthodes employées précédemment décrites, en saturant l'acidité au fur et à mesure de sa production, permettent à cette réaction d'être complète dans tous les cas.

La mise en évidence de l'alcool ou du second constituant du glucoside et leur dosage seraient évidemment la meilleure façon de trancher le dilemme posé.

Notons toutefois auparavant :

1). Que la viscosité de la liqueur ainsi traitée est nettement inférieure à celle de la liqueur primitive : elle devient même aisément filtrable.

2). Que la précipitation ou la coagulation du mucilage est effectuée après la saponification par les mêmes défécants et dans les mêmes conditions : (Le sulfate de cuivre continue à donner à chaud p. ex. les caillots bleus et transparents lorsqu'on essaie de déceler le réducteur par la liqueur de FEHLING).

3). Que la liqueur saponifiée semble toutefois un peu plus facilement précipitable par les acides étendus et froids :

Une liqueur contenant 0,5 % de substance saponifiée laisse déposer au bout de quelques heures un abondant flocculat en grains très fins et facilement filtrables d'une substance voisine de la phalline, lorsque la concentration en HCl est voisine de 5 %.

4). Que son pouvoir rotatoire spécifique (rapporté au poids de substance sèche avant saponification), a peu varié et demeure voisin de $[\alpha]_D = -75^\circ$ en lumière jaune.

Ces remarques montrent que le traitement alcalin fait peu varier la solubilité du mucilage brut et renforcerait plutôt les propriétés que nous connaissons déjà :

« *grande solubilité du produit avant traitement acide* » ;

« *grande insolubilité après* ».

Qu'il y ait donc, dans le traitement alcalin, départ d'alcool ou ouverture d'une chaîne lactonique, nous pouvons, dès maintenant, au moins conclure :

Que ces modifications des chaînes carboxylées des noyaux uroniques ont peu d'influence sur la solubilité de l'ensemble.

Si, donc, de telles modifications étaient capables de se produire dans le traitement acide de la purification, elles ne seraient certainement pas la cause du renversement si radical de la solubilité. (Ce qu'il fallait établir, on s'en souvient, pour démontrer que le mucilage naturel est bien un sel potassique). (Cf. p. 118.)

C) COMPARAISON AVEC L'ACIDITÉ DE LA PHALLINE.

La phalline est franchement acide ; mais on constate à son sujet comme pour le mucilage brut, une acidité dosable, à froid, par la potasse, et une acidité qui ne se révèle que par la neutralisation à chaud.

802 mg. de phalline sont neutralisés, à froid, par 204 mg. de KOH.

A chaud, ils absorbent encore, jusqu'à apparition des premières traces du réducteur,

par ébullition prolongée en milieu sensiblement neutre : 30 mg. de potasse, en 6 heures environ ;

et par ébullition en milieu franchement alcalin. (Excès de 75 mg. de potasse pour 100 cc. d'eau et 800 mg. de phalline) 54 mg. de potasse en moins d'une demie-heure.

De même, pour 762 mg. de phalline, on trouve dans une autre épreuve, les chiffres très comparables de 190 mg. pour la neutralisation à froid et de 28 mg. et 46 mg. de KOH pour la neutralisation à chaud.

Cette acidité de la phalline est manifestement très supérieure à celle du mucilage brut : cette indication vague mérite cependant d'être précisée.

Pour ce faire, il suffit de rapporter l'acidité (exprimée en mg. de potasse nécessaire à la neutralisation), à un même poids d'acide uronique présent dans la phalline et dans le mucilage brut.

Le poids d'acide uronique contenu dans ces deux substances peut être évalué grâce au CO^2 qu'il livre par l'action de l'acide chlorhydrique à 17 %.

183 mg. de phalline donnent dans ces conditions 47 mg. de CO^2

160 mg. de mucilage brut — — 35 mg. de CO^2

C'est-à-dire que 100 mg. de mucilage brut renferment implicitement :

$$\frac{35 \times 183}{47 \times 160} = 85,2 \text{ mg. de phalline.}$$

Sur cette base on peut calculer les résultats suivants :

1° Acidité libre saturable à froid :

1.000 mg. de phalline implicite dans le mucilage brut saturent 78 mg. de potasse,

1.000 mg. de phalline pure en saturent 254 mg. : soit un peu plus du triple.

2° Acidité totale (acidité libre + acidité saponifiée au maximum).

1.000 mg. de phalline implicite dans le mucilage brut saturent 175 mg. de potasse,

1.000 mg. de phalline pure en saturent 322 mg.

Cet accroissement d'acidité s'explique très naturellement dans l'hypothèse où le mucilage est un sel potassique de la phalline : les carboxyles uroniques, auparavant saturés, sont libérés par le traitement chlorhydrique qui fournit la phalline exempte de cendres.

Mais s'il en est ainsi, l'accroissement d'acidité doit correspondre exactement au potassium disparu (7,76 % du poids du mucilage brut).

C'est ce qu'il faut essayer de vérifier.

1° Accroissement de l'acidité libre :

Elle équivaut à $254 - 78 = 176$ mg. de potasse correspondant à 122 mg. de potassium pour 1.000 mg. de phalline.

Or, c'est 91 mg. seulement que nous avons dosé dans les cendres ($1.000/85,2 \times 7,76$ %).

Le traitement chlorhydrique a-t-il donc arraché en plus du potassium un autre métal, du calcium, par exemple, dont la proportion relativement considérable a été signalée.

C'est possible. Mais on peut aussi penser que ce traitement très énergique a été capable d'altérer partiellement la molécule uronique complexe et a hydrolysé en partie l'ester méthylique dont nous allons nous occuper plus loin.

Cette hydrolyse aurait également pour effet de faire apparaître une acidité libérée, supérieure à celle qui correspond au potassium présent.

2° **Accroissement de l'acidité totale :**

La comparaison des 2 acidités totales, obtenues dans un traitement à chaud en milieu alcalin (qui a précisément pour effet d'ouvrir les chaînes estérifiées et lactoniques), devrait pouvoir nous renseigner.

L'accroissement d'acidité ne pourrait, en effet, être imputable à autre chose qu'au seul métal détaché par l'acide dans la purification.

Ces dosages sont malheureusement peu précis : nous en avons dit la cause.

Les chiffres cités plus haut manifestent un accroissement de l'acidité totale de :

$322 - 175 = 147$ mg. de KOH correspondant à 102 mg. de potassium pour 1.000 de phalline.

Nous avons vu que c'était 91 mg. que nous aurions dû trouver. L'écart est peu considérable, cependant nous avons essayé de tourner la difficulté de l'imprécision des dosages :

a) en opérant dans des conditions aussi comparables que possible, la saponification de nos deux substances (mucilage et phalline pure) ;

b) dans un traitement aussi lent que possible (c'est-à-dire en milieu maintenu constamment neutre).

c) et en arrêtant la saponification au bout de la même durée de chauffage : 6 heures.

On peut penser, en effet, qu'au bout de ce temps, la quantité de carboxyle restant à saponifier étant faible, le retard de la saponification du mucilage sur celui de la phalline est négligeable et que la différence entre les deux acidités ne provient plus alors que du métal fixé.

On trouve dans ces conditions :

Pour 1.000 mg. de phalline 291 mg. de KOH absorbés.

Et pour 1.174 mg. de mucilage brut contenant 1.000 mg. de phalline implicite 157 mg. de potasse.

L'accroissement d'acidité correspond à $291 - 157 = 134$ mg. de KOH, soit : 93 mg. de potassium.

C'est cette fois, à très peu près, le taux du potassium effectivement dosé (91 mg.).

Ce résultat si net nous permet de conclure :

1°. Que le potassium est bien lié à la phalline dans le mucilage et qu'il est le seul métal de la molécule.

Que le calcium n'est là qu'à l'état d'impureté, et provient, en partie sans doute, des cristaux d'oxalate si nombreux dans la volve.

2° Que le traitement chlorhydrique a partiellement hydrolysé la molécule de phalline en détachant un constituant qui lui est normalement lié : nous dirons bientôt qu'il s'agit sans doute d'alcool méthylique. On ne peut penser en effet que ce soit une chaîne lactonique qui s'ouvre dans un milieu si fortement acide.

D) REMARQUE IMPORTANTE SUR L'ACIDITÉ DE LA PHALLINE.

Avant d'achever cette longue étude de détail qui nous sera d'un grand secours lorsque nous essaierons de proposer une formule de constitution du mucilage, constatons que les chiffres exprimant l'acidité de 1.000 mg. de substance uronique varient d'une façon très régulière suivant le traitement subi, et d'une façon plus précise que l'acidité de la phalline nous apparaît comme pouvant s'accroître très sensiblement par quart.

Rapportés à 1.000 mg. de phalline, voici en effet, rapprochés, les résultats des expériences citées.

Acidité en mg. de KOH	Nature du traitement
78 = 78×1	Phalline contenue dans le mucilage brut
175 = 87×2	Phalline contenue dans le mucilage saponifié
254 = 84×3	Phalline purifiée par HCl (acidité libre)
322 = 80×4	Phalline purifiée par HCl et saponifiée.

Ce résultat nous semble remarquable, et il nous sera facile, plus loin, d'en expliquer les légères anomalies.

4. — RECHERCHE DE L'ALCOOL METHYLIQUE

Le traitement prolongé du mucilage par l'eau bouillante peut, ainsi que nous l'avons déjà suggéré, soit ouvrir une chaîne lactonique, soit une liaison ester ou glucosidique.

L'existence d'une liaison glucosidique avec un composé hypothétique étranger à la molécule uronique est peu probable, nous le montrerons un peu plus loin.

Mais la présence d'un éther-sel est vraisemblable : car le traitement du mucilage brut par un acide aussi fort que l'acide chlorhydrique à 5 %, en nous livrant un corps exempt de cendres (et sans ouvrir pour cela les liaisons glucosido-glucosidique intérieures à la molécule uronique puisqu'il n'apparaît pas de réducteur), commence déjà la saponification de certains carboxyles : une chaîne lactonique ne s'ouvrirait pas dans ces conditions.

La caractérisation d'un alcool nous confirmera dans cette façon de voir : toutefois, le dosage, en nous révélant sa très faible quantité, nous obligera à admettre aussi la réalité de la lactone et sa proportion beaucoup supérieure.

Pour caractériser et doser l'alcool dans la molécule du mucilage, nous nous sommes adressé aux méthodes préconisées par ZEISEL et par WILLSTAETTER [95].

La technique de ZEISEL permet un dosage des groupes méthoxyle et éthoxyle. Elle est fondée, comme l'on sait, sur la possibilité de transformer le groupe CH^3O et $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$ sous l'action de l'acide iodhydrique (d. 1,7), en iodure de méthyle ou d'éthyle.

La méthode classique prévoit l'arrivée de l'iodure de méthyle ou d'éthyle formé dans une solution alcoolique de nitrate d'argent où il donne un précipité cristallisé d'iodure et de nitrate d'argent facilement décomposable par l'eau bouillante.

L'iodure d'argent recueilli fournit le pourcentage d'iode fixé au radical méthyle ou éthyle dans l'iodure, donc la proportion de CH^3 ou de C^2H^5 contenue dans la substance étudiée.

Pour distinguer qualitativement CH^3 et C^2H^5 , WILLSTAETTER fait arriver l'iodure formé, non dans une solution d'azotate d'argent, mais dans une solution de triméthylamine : l'iodure de tétraméthylammonium et l'iodure de triméthyléthylammonium ont des solubilités différentes qui permettent de les distinguer sans difficulté.

Solvant	Iodure de tétraméthylammonium	iodure de triméthylethylammonium
Eau	difficilement soluble	soluble avec grande facilité
Alcool abs.	très peu soluble	1000 fois plus soluble, même à froid.

PRÉSENCE D'ALCOOL.

Un essai sur un matériel complètement débarrassé de l'alcool ayant servi à sa préparation par un traitement énergique qui altère un peu la substance, mais garantit la valeur de l'épreuve (séjour prolongé à l'exsiccateur, suivi d'un passage à l'étuve à 105° pendant une heure), montre que l'alcool combiné existe, mais en faible proportion.

Cette faible quantité rend le dosage délicat : il faut préparer le matériel avec le plus grand soin, car il importe d'une part d'évaporer complètement d'alcool qui a servi à le précipiter et ceci est malaisé, à cause du grand volume occupé par la poudre très légère, et d'autre part, il faut éviter de traiter trop brutalement le mucilage qui se décompose par un chauffage tant soit peu prolongé à l'étuve à 105°.

Le procédé employé consiste à évaporer la presque totalité de l'alcool absolu qui l'imprègne, en brassant fréquemment la masse dans un courant d'air chaud (40°) ; puis à achever sous vide le départ d'alcool à l'exsiccateur sulfurique.

On épuise ainsi pendant plusieurs jours jusqu'à ce que le poids de substance ne varie plus après 12 heures de nouveau traitement.

Les chiffres obtenus dans ces conditions sont voisins de 10 mg. de $\text{CH}^3 \text{OH}$ (ce qui correspond à 73,3 mg. d'AgI) pour 1.000 mg. de substance traitée.

Voici deux dosages effectués à partir de deux récoltes différentes. On a recueilli :

Pour 1.022 mg. de mucilage brut, 66 mg. d'AgI ; soit 9,0 mg. de $\text{CH}^3 \text{OH}$.

0,88 % du poids de mucilage brut

ou 1,04 % du poids de phalline qu'il contient.

Pour 462 mg. de mucilage brut, 34 mg. d'AgI ; soit 4,7 mg. de $\text{CH}^3 \text{OH}$.

1,02 % du poids de mucilage brut

ou 1,19 % du poids de phalline qu'il contient.

Cette quantité ne correspond évidemment pas à l'alcali absorbé par le traitement lent à l'ébullition :

1.022 mg. de mucilage brut absorberait 67,5 mg. de KOH, ce qui correspondrait à 38 mg. de $\text{CH}^3 \text{OH}$ et non au 9,0 mg. trouvés.

De même, pour 462 mg. de mucilage brut, on aurait 30,5 mg. de KOH absorbés, ce qui correspondrait à 17,4 mg. de $\text{CH}^3 \text{OH}$ saponifiés au lieu de 4,7 mg. trouvés.

Force est donc d'admettre qu'une faible partie seulement des carboxyles masqués est estérifiée par l'alcool et il faut, en réalité, conclure que la plus grande partie de l'acidité libérée était primitivement engagée dans une chaîne lactonique.

NATURE DE L'ALCOOL

Nous avons admis dans les précédents calculs que l'alcool présent était l'alcool méthylique : c'est en effet ce qui paraît le plus vraisemblable.

La quantité trop faible de l'alcool libéré rend malheureusement assez problématique dans notre cas la détermination par la méthode de WILLSTAETTER qui exige une certaine concentration de produit.

On obtient quelques cristaux incolores, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'eau, qui sont sans doute le tétraméthylammonium attendu, mais en quantité si infime que l'on ne peut regarder ce résultat que comme une indication à contrôler (1).

La présence de métaux et d'alcool dans la molécule du mucilage que nous venons d'analyser, surtout si la présence d'alcool méthylique est confirmée, rapproche notre substance brute des matières pectiques qui, elles aussi, sont salifiées par des métaux : Ca et Mg, et contiennent de l'alcool méthylique dans leur molécule.

Le mucilage brut se rapprocherait-il encore davantage par la présence de glucides, que les divers traitements destinés à nous donner le noyau uronique dépouillé (la « phalline »), auraient séparés à notre insu ? (2).

(1) Un doute plus grave subsiste que nous n'avons pu lever encore : l'alcool est certainement présent dans la molécule analysée mais il ne l'est peut-être pas « *in vivo* ». Il y a lieu en effet de se demander si l'éther méthylique ne résulte pas simplement de la réaction lente des radicaux acides libres de la gelée sur l'alcool de fixation.

(2) Un xylo-holoside, en particulier, serait à attendre par analogie avec l'arabino-holoside des pectines. Si l'arabino-holoside des pectines provient d'une décar-

5. — RECHERCHE DES GLUCIDES LIES AU NOYAU URONIQUE
DANS LE MUCILAGE DE LA VOLVE

En fait, aucun glucide n'a pu être décelé dans les liqueurs issues des divers traitements du mucilage brut :

Ni dans les liqueurs alcooliques ayant servi à précipiter le mucilage.

Ni dans les eaux chlorhydriques de purification.

1° LIQUEURS ALCOOLIQUES

On a rassemblé tout ce qui provenait du traitement de 4 ou 5 kilogrammes de Champignons et avait servi à précipiter environ 20 grammes de mucilage brut. On a filtré puis évaporé à sec sous pression réduite.

On recueille ainsi une petite quantité de mucilage qui n'avait pas précipité et de nombreuses impuretés qui teintent fortement ces produits : mais on n'enlève que très peu de substance lorsqu'on épuise par l'alcool bouillant de titre faible 65°.70° ; et il semble que cet extrait ne soit pas autre chose qu'un peu de mucilage ordinaire, mécaniquement entraîné.

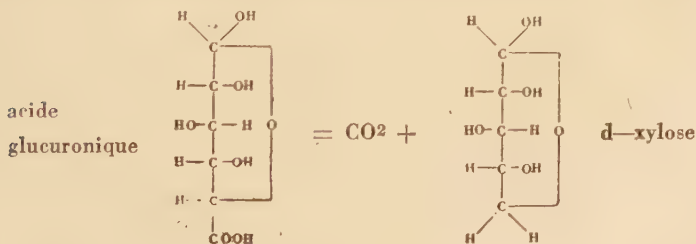
On en a trouvé exactement 260 mg. Repris par l'eau, ce résidu donne une solution franchement acide; après neutralisation, il est à nouveau précipitable en flocons bien formés par l'alcool très faible ; l'hydrolyse assez pénible donne un peu de réducteur.

Un polyholoside ne présenterait pas ces caractères.

2° LIQUEURS CHLORHYDRIQUES

Les liqueurs chlorhydriques provenant des purifications du muci-

boxylation du noyau tétragalacturonique, une décarbonisation identique du noyau glucuronique devrait donner un poly-holoside de xylose.



lage brut présentait un spécial intérêt.

Le traitemnt énergique était bien capable de détacher un glucide en laissant insoluble le noyau uronique seul.

Rien de semblable, cependant.

Pour nous en assurer, la méthode n'était toutefois pas aussi simple que pour les extraits alcooliques :

On ne pouvait songer, en effet, à extraire du grand volume des eaux de lavage, très riches en acide chlorhydrique et en potassium, la petite quantité de glucide hypothétique, certainement mêlée d'un peu de substance uronique. L'extraction, la purification, l'hydrolyse et l'identification des produits préparés auraient à coup sûr été très pénibles et les résultats assez aléatoires.

Les examens polarimétriques ne donnaient rien non plus : les rotations des liqueurs, malgré concentration partielle, demeurant trop faibles pour qu'on puisse recueillir une indication sur la quantité et la nature du produit arraché.

On pouvait heureusement se servir de la comparaison du poids de furfurol et de CO_2 dosés dans le mucilage, avant et après son traitement acide ; et spécialement interpréter la stabilité du rapport :

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{furfurol}} \quad \text{ou ce qui revient au même} \quad \frac{\text{CO}_2}{\text{phloroglucide furorique}}$$

Si, en effet, un glucide pentosique a été arraché par la liqueur chlorhydrique, le mucilage brut : (noyau uronique + polyholoside de pentose), doit donner une quantité de furfurol beaucoup plus grande que celle que livre un poids identique de phalline : car les pentoses donnent environ 3 fois plus de furfurol que la lactone uronique.

Le dosage de CO_2 accuserait, par contre, une baisse notable du taux de gaz carbonique, car les pentoses ne donnent que très peu de CO_2 sous l'action de l'acide carbonique à 17 %.

Le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{furfurol-phloroglucide}}$ aurait donc une valeur très inférieure à celle obtenue pour la phalline.

S'il existait, au contraire, un polyholoside d'hexose dans la molécule du mucilage brut, ce rapport aurait une valeur identique avant et après traitement acide ; mais le rapport du furfurol et de CO_2

à la substance sèche seraient tous deux inférieurs à ceux trouvés pour la phalline, car les polyholosides des hexoses ne donnent que très peu de furfurol et de gaz carbonique par distillation chlorhydrique.

L'identité des rapports :

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{furfurol}} \quad \frac{\text{CO}^2}{\text{substance sèche}} \quad \frac{\text{furfurol}}{\text{substance sèche}}$$

pour la phalline et pour le mucilage naturel, nous obligerait donc à conclure que le glucide hypothétique est en fait inexistant.

Or, c'est rigoureusement ce que l'on constate.

Remarquons, toutefois, ce qui est l'essentiel, que pour qu'elle ait un sens, la comparaison doit se faire entre des produits de nature **exclusivement glucidique** : entre la phalline exempte de cendre et la partie glucidique du mucilage brut.

C'est là la partie délicate de la méthode : car si l'on calcule facilement le poids de K et de $\text{CH}^3 \text{OH}$ à déduire du poids de mucilage brut, puisqu'on connaît leur proportion, on doit faire une certaine approximation pour estimer le poids de l'impureté calcique et ferrique présente dans cette substance.

Le calcium a bien été dosé dans les cendres, mais on ne sait pas sous quelle forme il préexistait : carbonate, oxalate, phosphate, etc... On remarque toutefois que l'erreur introduite est bien faible si l'on évalue toute l'impureté en carbonate, et qu'elle ne peut pas modifier sensiblement nos conclusions. (1).

(1) 100 mg. de substance contiennent 2,4 mg. de Ca :
qui correspondent à 6,0 mg. de CO^3Ca ; 6,2 mg. de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$; 7,6 mg. de $(\text{CO}^2)^2 \text{Ca}$., etc..

Voici les résultats de ces évaluations et dosages :

Poids utilisé en mg.	Poids dépouillé en mg. (glucide pur)	furfurol- phlorogluc. en mg.	CO ² en mg.	% du poids sec dépouillé	CO ² furfurol (phlorogluc.)
Lactone					
glucuronique					
100	Théorie		25	25,0	0,75
100		33,3		33,3	
Phalline					
183	183		47	25,6	0,76
1702	1702	569		33,4	
Mucilage brut					
160	136		35	25,7	0,76
957	807	273		33,8	

Ces résultats sont très concluants, surtout si l'on remarque que pour un mucilage brut contenant seulement 10 % de son poids en polyholoside d'arabinose, nous aurions pour les différents rapports les valeurs suivantes :

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{Subst. sèche dépouillée}} = 22,5 \quad \frac{\text{furfurol-phlorogluc.}}{\text{Subst. sèche dépouillée}} = 41,0$$

$$\frac{\text{furfurolphlorogluc.}}{\text{CO}^2} = 0,56$$

et pour 10 % d'un polyholoside de galactose

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{Subst. sèche dépouillée}} = 22,5 \quad \frac{\text{furfurol-phlorogluc.}}{\text{Subst. sèche dépouillée}} = 30,0$$

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{furfurolphlorogluc.}} = 0,75$$

ABSENCE DE CONSTITUANT GLUCOSIDIQUE EN GENERAL

Les résultats des derniers dosages peuvent servir à constater également l'absence dans la phalline et dans le mucilage brut d'une quantité notable de matière non sucrée liée au noyau uronique, par une liaison glucosidique en particulier.

Ce constituant doit en effet se faire sentir par une diminution du taux de CO^2 et de furfural dans les dosages précités, tout comme les polyholosides d'hexoses, à moins qu'il ne soit capable de produire lui-même du gaz carbonique ou du furfural. Ce serait dans ce cas le rapport du gaz carbonique au furfural phloroglucide qui serait différents de la valeur 0,75, laquelle ne peut convenir qu'aux substances exclusivement poly-uroniques.

En supposant, par exemple, une quantité d'acide acétique liée au noyau uronique, en proportion correspondante à la potasse absorbée dans la saponification à chaud du mucilage, on aurait obtenu pour les différents rapports :

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{Subs. sèche dépouillée}} = 23,5 \qquad \frac{\text{furfural-phlorogluc.}}{\text{Subst. sèche dépouillée}} = 31,3$$

et ces chiffres seraient beaucoup plus faibles si l'on avait affaire à une substance de poids moléculaire plus élevé comme le serait l'acide fumarique p. ex. ou un phénol quelconque.

CONCLUSIONS

Rassemblons donc les résultats de nos longues investigations autour du groupement uronique de notre mucilage.

1° — Le mucilage brut est certainement un sel de potassium ; le calcium que l'on y trouve n'appartient pas à la molécule et coexiste seulement à l'état d'impureté.

2° — Le mucilage garde cependant des carboxyles libres.

3° — D'autres carboxyles sont liés dans une chaîne lactonique que l'on peut ouvrir par ébullition prolongée en présence d'un alcali faible.

4° — Une partie des carboxyles est sans doute estérifiée par un peu d'alcool méthylique.

5° — Il n'y a pas de sucres liés au noyau uronique.

6° — Il n'y a pas non plus d'autres constituants glucosidiques.

Ces résultats font du mucilage de la volve une substance véritablement nouvelle.

Cependant ils laissent subsister l'étroite analogie déjà signalée avec l'algine et l'acide pectique tels que les définissent les recherches les plus récentes de HEEN [96] et de HENCLEIN [97] puisqu'à l'exception du potassium et de l'alcool méthylique, le groupement uronique s'avère comme constituant effectivement toute la molécule.

CHAPITRE CINQUIÈME

HYPOTHESE SUR LA CONSTRUCTION MOLECULAIRE DU MUCILAGE D'ITHYPHALLUS IMPUDICUS

1. — SCHEMA QUADRATIQUE

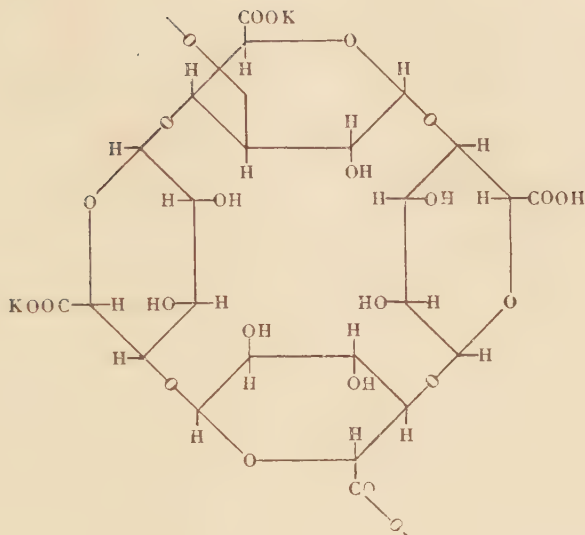
Bien que nous n'ayons recueilli encore qu'une partie des renseignements qui seraient nécessaires pour établir la formule représentative de la molécule complexe de notre mucilage ; il n'est pas impossible, nous semble-t-il, d'en imaginer dès maintenant une, acceptable au moins à titre de première hypothèse.

La molécule doit être constituée exclusivement par des radicaux glucuroniques puisque la phalline ne livre que de l'acide glucuronique à l'hydrolyse.

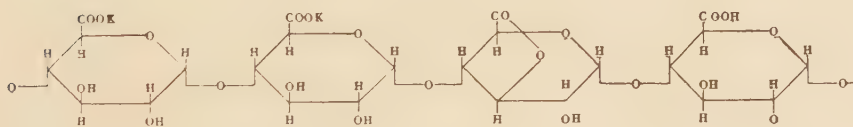
Ces radicaux doivent être liés par leurs chaînes aldéhydiques, puisque cette phalline n'est pas réductrice.

D'autre part, comme nous avons pu montrer que l'acidité de ce noyau pouvait être saturée par quart : $\frac{2}{4}$ salifiés par le potassium ; $\frac{1}{4}$ demeurant libre dans le produit naturel et $\frac{1}{4}$ lié dans une chaîne lactonique, il est logique d'imaginer un groupement tétraglucuronique dont deux carboxyles seraient saturés par le potassium, dont un troisième serait libre et dont le dernier serait engagé dans une chaîne lactonique.

Le schéma le plus simple et le plus correct tant que l'on aura pas mis en évidence le pouvoir réducteur de « groupes terminaux », sera d'admettre un groupement cyclique tetraglucuronique analogue à celui qu'avait imaginé naguère EHRLICH pour représenter l'acide pectique ; mais en le considérant ici comme un groupement élémentaire, répété sans doute un grand nombre de fois dans la molécule de mucilage, dont la viscosité révèle l'énorme grosseur moléculaire.



Si l'on croit devoir imiter les longues chaînes linéaires récemment proposées pour représenter la cellulose, l'acide pectique, l'algine, etc. et qui ont l'inconvénient de ne pas laisser soupçonner les articulations qui certainement existent dans ces édifices immenses (cellobiose, groupement tétragalacturonique, noyau résistant de l'algine, etc.) on pourra aisément adopter un schéma tétraglucuronique linéaire.



Dans cette hypothèse la lactone s'établirait à l'intérieur d'un reste glucuronique. Dans l'autre hypothèse le pont oxydique pourrait s'établir autrement : entre un carboxyle de l'un des cycles et un radical oxyhydrique du voisin. On aurait ainsi une nouvelle interprétation de la chaîne capable de s'ouvrir sous l'action de l'eau bouillante ou des alcalis : ce serait le lien unissant entre eux les chaînons tétra glucuroniques.

Le mucilage d'*Ithyphallus impudicus* apparaîtrait comme une longue chaîne d'acides *tétra-anhydro glucuroniques dipotassiques* dont la formule brute serait $(C^{24} H^{28} O^{23} K^2)^n$ et le poids moléculaire $(762)^n$.

A part la chaîne lactonique, le groupement de base serait tout à fait l'analogue de l'acide tétra-galacturonique-a découvert par EHRLICH ; et la chaîne lactonique elle-même s'établissant à l'intérieur d'un reste glucuronique n'aurait rien qui doive nous étonner outre mesure puisqu'on la retrouve telle dans l'acide tétragalacturonique en chaîne ouverte du même auteur.

Ce produit est réducteur et obtenu sans doute par un hydrolyse partielle de l'acide pectique ; une hydrolyse ménagée de la phalline sous l'action d'un acide fort, ferait évidemment apparaître un corps de même structure, en brisant l'une des chaînes pseudo-aldéhydique.

Quoi qu'il en soit, notons que l'analogie de composition chimique qui nous a conduit à adopter des schémas identiques pour le mucilages d'*Ithyphallus* et pour l'acide tétra-galacturonique se poursuit encore jusque dans un certain nombre de leurs propriétés physiques, ce qui justifie à posteriori notre choix.

Ces deux substances sont très insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

Leurs sels alcalins sont au contraire très facilement solubles dans l'eau, même froide, en donnant des solutions colloïdales très visqueuses, qui flocculent par addition d'alcool faible ou d'acides forts. Les bases alcalino terreuses et les sels des métaux lourds coagulent ou gélifient de même façon leurs liqueurs alcalines :

Ba (OH)² jaunit d'abord d'une façon caractéristique les deux solutions de phallinate ou de tétra-galacturonate de soude, puis donne un précipité incolore de sel de baryum insoluble.

Ca (OH)² produit instantanément un gel transparent incolore.

SO⁴ Cu ou le bitartrate de cuivre et de potasse, à chaud, de gros caillots transparents bleu-céleste.

L'acétate de plomb, de gros caillots épais et lourds, etc...

Les pouvoirs rotatoires spécifiques en lumière jaune sont, il est vrai, fort dissemblables : + 285° pour le tétra-galacturonate et — 98° pour le tétra-glucuronate, bien que les acides uroniques correspondants aient, tous deux, des pouvoirs rotatoires positifs : respectivement + 51° et + 19°.

Par son pouvoir rotatoire, la phalline se rapprocherait plutôt de l'algine, dont la rotation spécifique est fortement négative -134° , bien que l'acide mannuronique dont il est composé, ait lui aussi un pouvoir rotatoire spécifique positif $(+16^{\circ}, -6^{\circ})$.

Mais nous ne trouvons pas là une objection bien embarrassante, puisque jusqu'à présent, nous ne savons pas comment la composition chimique détermine en grandeur et en signe la valeur des pouvoirs rotatoires spécifiques.

Nous pouvons simplement constater en gros, que les trois substances comparées : acide tétra-galacturonique, phalline, algine, ont des pouvoirs rotatoires spécifiques qui s'échelonnent dans le même ordre que les acides uroniques dont ils dérivent.

2. — VERIFICATIONS

Pour justifier enfin la formule proposée, il nous faut montrer surtout qu'elle s'accorde avec les résultats des dosages que nous avons mentionnés antérieurement, et cela d'une façon très satisfaisante, si nous nous rappelons qu'il s'agit ici de substances encore partiellement impures et grossièrement définies parce qu'incrystallisables.

1° DOSAGE DE L'ACIDITÉ LIBRE DU MUCILAGE BRUT

916 mg. de mucilage brut contiennent sensiblement 845 mg. de phallinate de potassium.

Cette valeur peut être obtenue de deux façons :

a) en déduisant du poids de mucilage brut le poids de l'alcool méthylique présent (0,95 %), et le poids des impuretés calciques et ferriques évaluées comme nous l'avons fait déjà, en carbonate, sur la base du Ca et du Fe dosés.

$$\begin{array}{rcl} \text{CH}^3 \text{ OH} & = & 916 \times 0,95 \% = 9 \text{ mg.} \\ \text{Ca} & = & 916 \times 2,4 \% = 22 \text{ mg.} \quad ; \quad \text{CO}^3 \text{ Ca corresp. } 55 \text{ mg.} \\ \text{Fe} & = & 916 \times 0,6 \% = 5,4 \text{ mg} \quad ; \quad \text{CO}^3 \text{ Fe corresp. } 11 \text{ mg.} \\ & & \hline & & 75 \text{ mg.} \end{array}$$

$$\text{Phallinate de K, pur} = 916 - 75 = 841 \text{ mg.}$$

b) Mais on peut évaluer plus simplement cette quantité en cal-

culant le poids de la phalline pure sur la base du CO_2 fourni, ce que nous savons faire, et en lui ajoutant le poids de K recueilli (7,7 %).

Poids de phalline $916 \times 85,2 \% = 780 \text{ mg.}$

Poids du potassium $916 \times 7,7 \% = 71 \text{ mg.}$

Phallinate de potassium $= 851 \text{ mg.}$

Moyenne des deux valeurs : 846 mg.

Ce poids de phallinate a été saturé à froid par 62,1 mg. de potasse. (Cf. p. 121.)

Or, 846 mg. de sel potassique de l'acide tétra-glucuronique monolactone en,requérerait, en théorie, 62,2 mg.

De même :

634 mg. de mucilage brut contenant 582 mg. de phallinate de K, ont été saturés, à froid, par 41,1 mg. de potasse (cf. p. 121).

La formule proposée en exigerait, en théorie, 42,7 mg.

2° DOSAGE DE L'ACIDITÉ LIBRE DE LA PHALLINE

(cf. p. 124)

802 mg. de phalline sont neutralisés, à froid, par 204 mg. de potasse. C'est 197 mg. qu'exigerait, en théorie, la neutralisation du même poids d'acide tétra-glucuronique-monolactone (1).

De même :

540 mg. de phalline ont été neutralisés à froid par 137 mg. de KOH, et c'est 133 mg. qu'exigerait le même poids d'acide tétra-glucuronique-monolactone non saponifié.

3° DOSAGE DE L'ACIDITÉ TOTALE DE LA PHALLINE

(cf. p. 124)

La théorie exigerait pour la neutralisation à chaud (destruction de la lactone et de l'éther-sel ; saturation de tous les carboxyles par la potasse) de 302 mg. de phalline :

255 mg. de KOH

Nous avons trouvé :

258 mg. de KOH

(1) Le léger écart s'explique très aisément, puisque nous savons que le traitement acide a hydrolysé partiellement l'ester méthylique en même temps qu'il a libéré les deux carboxyles salifiés.

De même pour 762 mg. de phalline : théorie	248 mg. de KOH
trouvé	240 mg. de KOH

4° DOSAGE DE LA LACTONE

Le dosage de la lactone présente quelque difficulté car la saponification ouvre en même temps que la chaîne lactonique, la chaîne estérifiée par l'alcool méthylique. On ne peut donc l'évaluer que d'une façon indirecte : en retranchant de l'acidité totale apparue dans une saponification poussée au maximum, l'acidité libre et l'acidité salifiée (évaluée en fonction du taux de potassium et de l'alcool méthylique fixés).

On accumule ainsi les erreurs partielles ; quoi qu'il en soit, on trouve :

Acidité maxima de la phalline contenue dans 916 mg. de mucilage brut (779 mg.) (1)	250	mg. de KOH
Acidité libre de 916 mg. de mucilage brut	62,1	— —
Acidité salifiée,		
— correspondant aux $916 \times 7,76 \% = 71$ mg.		
de potassium du sel	102,0	— —
— correspondant aux $916 \times 0,95 \% = 8,7$ mg.		
d'alcool méthylique de l'éther-sel	15,2	— —
Total	179,3	— —

L'acidité correspondant à la lactone s'exprimerait par la différence $250 - 179,3 = 71,4$ mg. de potasse.

La théorie demanderait 62,4 mg.

De même pour 634 mg. de mucilage (en prenant les mêmes valeurs moyennes pour évaluer le potassium et l'alcool, mais en prenant le chiffre de l'acidité libre et celui de l'acidité maxima effectivement trouvés), on aurait :

Valeur de l'acidité lactonique : trouvé	47, mg. de potasse
théorie	43,1 — —

(1) Acidité exprimée en mg. de KOH nécessaire pour la saturer.

REMARQUE IMPORTANTE

Tous ces résultats sont, nous semble-t-il, suffisamment approchés pour que nous puissions accepter comme très probable la formule précédemment proposée.

A vrai dire, même, leur exactitude inespérée n'a pas été sans nous inquiéter quelque peu.

Il nous semblait étrange, en effet, que pour un produit comme le mucilage brut, dont rien à priori, ne nous garantit qu'il s'agit d'une espèce chimiquement pure, on obtienne cependant des chiffres quasi-théoriques pour l'acidité libre. Le carboxyle se trouve certainement en contact avec des sels organiques alcalins ou alcalino-terreux qui devraient le saturer partiellement et établir avec lui un équilibre.

Le fait, si net cependant, ne peut être rejeté comme invraisemblable car nous croyons lui trouver son explication dans la présence de l'acide étranger que nous avons signalé imprégnant la gelée naturelle.

On peut en effet supposer que cet acide intervient pour maintenir libre le quart de l'acidité uronique par une valeur de P.H. convenable, un peu comme l'acide acétique maintient acide la moitié des carboxyles du saccharate acide de potassium en présence d'un excès de carbonate neutre.

Ce point mériterait d'être élucidé plus tard.

Notons aussi que nous avons trouvé pour la lactone uronique la valeur théorique, ou peu s'en faut. Ceci nous surprend moins : car la lactone assez résistante à la saponification, ne semble pas résulter comme cela se rencontre souvent, d'un équilibre mobile avec l'acide libre.

Mais de ces deux constatations, en résulte une troisième, par voie de conséquence : l'acidité salifiée a, elle aussi, une valeur bien définie et théorique : puisqu'elle se calcule en déduisant de l'acidité totale (quasi théorique), l'acidité libre (quasi théorique) et l'acidité lactonique (quasi théorique elle même).

Autrement dit le potassium et l'alcool méthylique doivent saturer exactement, à eux deux, deux carboxyles de la formule.

...Et c'est bien, d'une façon approchée tout au moins, ce que l'on constate, non sans quelque surprise.

5° DOSAGE DU POTASSIUM ET DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE

Dans 916 mg. de mucilage brut (849 mg. de phallinate complexe)

on a trouvé $916 \times 7,76 \% = 71,0$ mg. de potassium

correspondant à une acidité saturable par $\frac{71,0 \times 56}{39} = 102,0$ mg. de KOH

On a dosé $916 \times 0,95 \% = 8,7$ mg. d'alcool méthylique

correspondant à une acidité saturable par $\frac{8,7 \times 56}{32} = 15,2$ mg. de KOH

total de l'acidité salifiée : ———

117,2 mg. de KOH.

Or dans 849 mg. de sel dipotassique de l'acide tétra-glucuronique-monolactone, nous aurions une acidité salifiée qui correspondrait à 124,8 mg. de KOH.

Comment expliquer ce fait que le potassium et l'alcoolaturent ensemble deux carboxyles ?

Il suffit d'admettre que nous avons affaire à un mélange de deux produits chimiques définis, ayant tous deux même noyau tétra-glucuronique-monolactone-monoacide, mais salifiés :

l'un par deux atomes de potassium selon le schéma précédemment proposé (poids moléculaire (762)ⁿ

l'autre par un radical méthylique et un atome de potassium, et cela dans la proportion voulue pour justifier les dosages de potassium et d'alcool. Soit sensiblement 3/4 du premier pour 1/4 du second, pour les récoltes analysées. (Il est très vraisemblable que, comme pour les gelées de fruits, cette proportion varie suivant la maturité du Champignon.)

3. — POIDS MOLECULAIRE ET SCHEMA MOLECULAIRE DU MUCILAGE

A vrai dire, tous les résultats que nous venons de discuter trouveraient leur justification aussi rigoureuse si le mucilage avait pour structure interne un multiple quelconque des schémas proposés. Une évaluation du poids moléculaire s'impose donc pour permettre de préciser la formule de constitution.

Elle n'a pas encore été faite.

Mais la viscosité considérable des solutions, et la fermeté des gels semblent bien indiquer que nous devons être, comme pour la pectine et l'algine, en présence de molécules énormes.

MARK et MEYER [96], puis HENGLEIN et son école [97] s'appuyant sur les roentgenogrammes ou sur le résultat de l'estérification des pectines montrent que les acides galacturoniques forment d'immenses chaînes dont les noyaux tétragalacturoniques d'EHRlich ne seraient que de très courts tronçons.

LUNDE, HEEN et KRINGSTADT [98] opérant parallèlement sur l'algine, en font une longue chaîne linéaire d'acides mannuroniques.

Nous pensons qu'il faut conserver pour la phalline la disposition quadratique du chaînon élémentaire, que démontre nettement l'apparition successive de quatre carboxyles. Mais il est très vraisemblable que ces groupements tétra glucuroniques sont associés, eux aussi, en une longue chaîne linéaire, peut-être fort longue.

Nous aurions ainsi une interprétation plus satisfaisante, à notre avis, de la chaîne lactonique mise en évidence dans le mucilage.

Ce pont lactonique s'établirait non pas entre les carbones d'un même acide glucuronique — à l'intérieur du groupement tétra-glucuronique, mais entre un des carboxyles de ce groupement et un radical oxyhydrile du groupement voisin.

Nous aurions mis là en évidence le lien des chaînons élémentaires. Il s'ouvrirait assez facilement sous l'action de l'eau bouillante, ou des alcalis faibles.

Ainsi s'expliquerait l'apparition d'une acidité nouvelle dans ce traitement, la diminution de la viscosité, et l'absence de réducteur.

CONCLUSION

La substance qui constitue le mucilage naturel de la volve d'*Ithyphallus impudicus* est un colloïde incristallisable.

C'est pourquoi nous ne pouvions espérer préparer une espèce chimique pure dont nous pourrions définir avec rigueur les propriétés et il nous faut nous contenter de valeurs plus ou moins approchées.

De là une incertitude inévitable dont on ne peut se départir. Mais ceci concédé, il nous semble que dans l'ordre des probabilités nous avons obtenu plus que nous ne pouvions espérer d'une recherche parti-

culièrement longue et délicate, et si nous n'avons pas pu isoler la substance chimique pure qui constitue le mucilage, nous avons eu la chance de pouvoir traiter avec elle, presque comme si nous la tenions, et les chiffres trouvés sont, de ce fait, parfois impressionnants.

Chimiquement : il se rapproche beaucoup des matières pectiques des plantes supérieures (betterave, fruits, etc.) dont il rappelle le noyau tétra-uronique de l'acide pectique et la salification partielle par un métal et l'alcool méthylique ; mais il s'en distingue par la nature de l'acide uronique : glucuronique et non galacturonique ; par la nature du métal qui lui est lié : potassium et non calcium-magnésium (d'où sans doute la beaucoup plus grande solubilité) et aussi par l'absence de glucides : galactose et arabinose qui l'accompagnent toujours.

Cette simplicité relative de la molécule, constituée exclusivement par des radicaux uroniques rapproche également notre mucilage de l'algine des Algues brunes, exclusivement poly-mannuronique.

L'acidité, l'absence de réducteur, et le pouvoir rotatoire négatif élevé sont en faveur de ce rapprochement ; mais on ne doit pas le pousser trop loin car la nature glucuronique des radicaux uroniques, la salification partielle par le potassium et la présence de l'alcool méthylique distinguent nettement le mucilage d'*Ithyphallus* de l'algine.

A vrai dire nous sommes en présence d'une substance nouvelle qui semble constituer comme une forme intermédiaire dans la grande famille des glucides uroniques.

De cette étude biochimique peuvent se dégager un certain nombre de remarques qui confirment celles que nous avons déjà pu faire à propos du mucilage extrait d'*Auricularia mesenterica* et de *Tremella mesenterica*.

C'est d'abord l'importance des glucides uroniques dans la constitution des tissus végétaux dont ils semblent former l'un des éléments essentiels : tant ils sont universellement répandus ; capables qu'ils sont, même, de constituer parfois à eux seuls ou presque, comme dans le cas de l'algine et dans celui qui nous occupe, une substance interstitielle particulièrement abondante.

C'est ensuite l'extrême variété des produits qu'ils sont capables de donner à titre d'élément essentiel ou secondaire, grâce aux chaînes carboxylées qui peuvent fixer les éléments les plus divers suivant les végétaux : alcool méthylique, calcium, magnésium ou potassium.

C'est enfin, semble-t-il, l'aptitude spéciale de ces radicaux uroniques à se grouper suivant un schéma quadratique retrouvé dans des substances d'origine et de nature aussi diverses que peuvent l'être la couche mitoyenne des cellules de la racine de betterave, la gelée de multiples fruits, le mucilage de la volve d'*Ithyphallus*.

CONSTITUTION DES MEMBRANES ET ORIGINE DU MUCILAGE DE LA VOLVE

1. — L'HEMICELLULOSE MANNOSIQUE DES MEMBRANES

Les membranes des filaments qui forment les couches externes et internes du peridium et dont les prolongements plongeaient dans le mucilage, semblent, en majeure partie formées par une hemicellulose comme dans le cas d'*Auricularia mesenterica*.

Mais cette hemicellulose est ici un polyholoside de mannose.

Les volves, déjà notablement épuisées par l'eau tiède, débarrassées du mucilage restant par l'eau bouillante (dans laquelle elles n'abandonnent plus d'ailleurs que peu de chose), sont triturées dans l'acide sulfurique concentré, comme s'il s'agissait de cellulose.

Elles s'y dissolvent complètement, en donnant un sirop épais presque incolore, que l'on étend pour ne pas dépasser la concentration de 10 % en acide.

On porte au bain-marie.

Le réducteur augmente notablement pendant une heure environ. A la fin de l'hydrolyse, la liqueur est à peine teintée. Visiblement, il n'y a pas eu de destruction appréciable de substance, malgré ce traitement énergique. Il faut donc en conclure qu'il n'y avait pas de pentose, ni même de noyaux uroniques en quantité notable : car leur décomposition certaine aurait fortement foncé l'hydrolysât.

Après neutralisation, la liqueur sucrée retient un peu de baryte dont on se débarrasse par évaporation et épuisements alcooliques, et une petite quantité de matière azotée qui subsiste malgré ces traitements, mais que l'on peut faire flocculer par quelques gouttes de réactif phosphotungstique.

Ainsi purifiée, la liqueur très réductrice, a un pouvoir rotatoire spécifique faiblement dextrogyre voisin de :

$$\begin{aligned} [\alpha]_D &= + 14^\circ \\ \alpha_2 &= + 0^\circ 52' & R &= 3,1 \% \\ [\alpha]_D \text{ calculé} &= + 13^\circ 9' \end{aligned}$$

C'est une solution de mannose presque pure.

On obtient, en effet, presque immédiatement, à froid, par affusion de phénylhydrazine une abondante précipitation de mannose hydrazone en cristaux remarquablement purs, groupés en rosettes ou en lamelles isolées presque incolores, comme on en obtient d'ordinaire qu'après une seconde ou une troisième cristallisation.

A chaud, cette mannose hydrazone donne aisément avec un excès de phénylhydrazine, les cristaux caractéristiques en longues aiguilles groupées en balais, de la glucosazone.

Aucune autre cristallisation n'est obtenue, même par refroidissement.

L'abondance du mannose ainsi mis en évidence, montre, sans que l'on puisse donner de chiffre, qu'il constitue, comme dans le cas des polyholosides de glucose, la presque totalité des membranes.

2. — LA CHITINE DES MEMBRANES

Une certaine proportion de chitine entre également dans la constitution des parois des filaments.

Si on ne l'a pas trouvée dans la solution sucrée : c'est qu'elle est en très faible quantité, et que, peu hydrolysée par l'acide à 10 %, elle a été précipitée par la baryte et l'acide phosphotungstique.

Elle existe cependant, certainement, car nous l'avons fait cristalliser en quantité notable, à l'état de nitrate de chitosane, en traitant une quantité suffisante de matière : préférant ne pas nous en remettre à une simple réaction histochimique d'interprétation toujours délicate.

Les fragments de volves débarrassées aussi complètement que possible de leur mucilage ont été hydrolysés par une lessive concentrée de potasse à la température de 170° environ, pendant vingt minutes.

Dans le lavage à l'eau, presque toute la substance semble fondre et il ne reste qu'une multitude de pellicules incolores, presque impal-

pables, qu'il faut rassembler par centrifugation. Elles constituent la chitosane pure.

Chauffée, une minute à l'ébullition, dans quelques gouttes d'acide azotique très étendu, la substance se dissout entièrement.

On obtient par refroidissement lent une belle cristallisation de nitrate de chitosane, en sphérocristaux, de forme bien caractéristique et que l'on peut faire aisément recristalliser plusieurs fois sur la lame porte-objet sans modifier notablement leur aspect.

Ils sont identiques à ceux que décrit *Brunschwik* et que nous avons déjà rencontrés dans les membranes d'*Auricularia mesenterica*. Ils sont plus gros, avec un centre très marqué, et souvent de contour grossièrement quadratiques. (1)

CONCLUSIONS

CONCERNANT L'ORIGINE DU MUCILAGE DE LA VOLVE

Les membranes des filaments formant la volve d'*Ithyphallus impudicus* sont donc constituées, elles aussi, par une trame chitino-hémicellulosique dans laquelle l'hémicellulose entre en proportion dominante.

Ici, l'hémicellulose est un polyholosique de mannose et non pas de glucose comme on l'avait trouvé dans *Auricularia mesenterica*, ou d'après PROKURIKOW dans *Polyporus betulinus* et *Lactarius volemus*.

Ceci est une nouveauté.

Le fait, cependant, que nous retrouvions dans des espèces aussi différentes le même type de constitution de la membrane semble bien indiquer que c'est probablement là le type général pour les Champignons supérieurs.

Ce que semblait suggérer déjà la fréquence des hémicelluloses tirées des espèces les plus diverses sous des noms variés, et de la chitine caractérisée d'une façon certaine dans presque toutes les membranes étudiées.

Mais s'il en est ainsi, d'où provient donc le mucilage polyglucuronique qui baigne ces filaments ?

(1) Cf. A. GUILLERMOND, G. MANGENOT et L. PLANTEFOL, *Traité de Cytologie*, fig. p. 360.

Il ne peut évidemment pas venir d'une dégradation plus ou moins profonde de la substance chitino-mannosique. Il faut donc admettre que cette trame n'est pas l'unique constituant de la membrane et qu'elle s'y trouve associée à une substance glucuronique dont le muci-
lage tire origine.

On peut imaginer trois hypothèses comme nous l'avons fait pour *Auricularia mesenterica* :

1°) Cette substance forme une couche superficielle qui double la paroi externe des filaments et se gélifie peu à peu.

2°) Elle imprègne, au contraire, la trame chitino-mannosique elle-même à titre d'élément intégrant de la membrane.

3°) Elle ne s'y trouve, enfin, que très transitoirement, comme au travers d'un filtre, étant secrétée continuellement par le protoplasme sous-jacent.

L'examen microscopique est peu favorable à la première hypothèse car, malgré l'extrême dilution de la gelée, jamais nous n'avons pu apercevoir la couche externe hypothétique en train de diffuser le long des filaments. Leurs contours restent nets, d'autant plus qu'ils contrastent davantage sur le fond plus hydraté, même dans les exemplaires les plus jeunes ne dépassant pas quelques millimètres.

Entre les deux autres hypothèses, il est difficile de choisir, pour le moment : seules, la fermeté déjà notable de la gelée dans les conditions normales, et l'analogie avec ce qui se passe pour *Auricularia*, pour lequel le choix est plus facile, pourraient nous pousser à rejeter la dernière.

CHAPITRE SEPTIÈME

NOTES SUR L'AUTOLYSE
DU MUCILAGE DE LA VOLVE

1. — OBSERVATIONS ET TECHNIQUE

Pendant les chaleurs de l'été, sitôt l'élongation du stipe et la dissémination des spores, la gelée de la volve d'*Ithyphallus impudicus* est liquéfiée naturellement en quelques jours.

Cette autolyse, particulièrement active, peut se répéter au laboratoire dans un milieu toluéné antiseptique et n'est donc pas le fait de bactéries hydrolysantes.

On constate qu'elle est due à des ferments solubles secrétés par les hyphes qui sillonnent la gelée et par les filaments du peridium.

La liquéfaction commence ordinairement par la partie moyenne, de la couche gélatineuse, gagne de proche en proche toute la gelée et désagrège même les membranes des filaments constituant les parois externes et internes de la volve.

Le liquide obtenu est très réducteur et dextrogyre.

TECHNIQUE

Des diastases capables de dégrader si complètement une substance exclusivement uronique et des parois mannosiques mériteraient assurément une étude approfondie.

Nous ne l'avons pas faite et nous n'apportons ici que des résultats provisoires ouvrant la voie à une étude plus rigoureuse qui serait sans doute délicate.

Nous nous sommes simplement servis comme agent diastasique des parois externes et internes des volves actives, débarrassées le plus possible de la gelée par grattage.

Pour les études comparatives, on broyait dans l'eau ces « peaux » et on introduisait un volume identique de la bouillie obtenue, dans les liqueurs en observation et les témoins.

La gelée non décomposée que l'on entraîne forcément, est une difficulté constante non seulement par l'appoint de substance hydrolysable qu'elle introduit dans les solutions et dont il faut tenir compte ; mais encore par son acidité et sa viscosité qui modifient le milieu d'une façon inconnue et jamais identique.

Il faudrait pouvoir isoler ces diastases et nous n'y avons réussi suffisamment ni par l'eau alcoolisée, ni par l'eau acidulée, ni par la glycérine.

Les extraits obtenus sont souvent actifs, mais toujours trop faibles.

Pour les dosages de réducteur, la méthode de G. BERTRAND étant impraticable car la gelée non hydrolysée est coagulée par la liqueur de Fehling et enrobe l'oxydule de cuivre, nous nous sommes servis d'une technique inspirée de la méthode classique de BONNANS nous donnant la précision du 0,2 mg.

On additionnait au moment de l'usage la liqueur cuivrique de G. Bertrand d'un quart de volume de ferrocyanure de potassium à 5 %.

On mélangeait dans un petit matras un volume connu de cette liqueur au liquide visqueux à doser. On portait le tout à l'ébullition pendant trois minutes en atmosphère confinée et on évaluait le complément de réducteur nécessaire pour obtenir le brunissement caractéristique en versant goutte à goutte, au travers du bouchon, une solution titrée de glucose.

La présence du ferrocyanure à cette concentration empêche totalement la formation des caillots de gelée et dissout parfaitement l'oxydule au fur et à mesure de sa formation.

2. — MARCHE DE L'HYDROLYSE

Le mucilage issu d'un Champignon jeune, soigneusement débarrassé de filaments par filtration, n'est pas réducteur et ne le devient jamais, sous toluène, même après plusieurs mois.

Il ne le devient pas davantage si on le met en contact avec des filaments prélevés sur la volve avant la maturation complète : c'est-à-dire avant que les enveloppes aient été déchirées par l'élongation du stipe.

Il s'hydrolyse au contraire avec des vitesses variables, mais toujours assez rapidement si on le mélange à des fragments de volves éclatées.

Le liquide perd sa viscosité, brunit fortement en devenant réducteur tandis que l'acidité croît et que parallèlement le pouvoir rotatoire passe de valeurs négatives ($[\alpha]_D = -78^\circ$) à des valeurs faiblement positives.

Ci-dessous l'allure d'une de ces hydrolyses : température : 38° .

La liqueur contenait 0,5 à 0,6 % de substance sèche.

L'acidité est évaluée en cc. de NaOH N/20 pour 100 cc. de prélèvement.

Le réducteur est compté en mg. de glucose pour 100 cc. de prélèvement.

Le produit de départ était déjà partiellement hydrolysé.

Durée de l'hydrolyse	Acidité en cc. NaOH N/20	Réducteur en glucose	Déviatiou 1=2 dm.
0 heures	9,6 cc.	113 mg.	
18 —	10,3 cc.	221 mg.	
40 —	14,6 cc.	253 mg.	
60 —	— —	263 mg.	
87 —	14,6 cc.	266 mg.	+ 0°6'

L'activité des « peaux » semble baisser au bout d'une dizaine de jours.

... INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

L'autolyse du Champignon, dans la nature, manifeste avec évidence cette influence : l'hydrolyse est rapide pendant les chaudes journées de juin et faible ou nulle pendant les nuits froides de fin de septembre.

On constate en effet au laboratoire que l'hydrolyse est très lente entre 5° et 10° .

Elle est nulle et les diastases semblent détruites par un court séjour à 80° en milieu aqueux.

L'activité maxima se situe vers 35° ainsi qu'en témoignent les essais comparatifs suivants sur des produits pratiquement identiques :

Durée de l'épreuve	Température	Réducteur en mg. de glucose	Observation
9 heures	21°	51 mg.	On utilisait
—	35°	59 mg.	un mucilage
—	40°	57 mg.	partiellement
—	57°	44 mg.	réducteur au départ

INFLUENCE DE L'ACIDITÉ

L'introduction des « peaux » actives et de la gelée qui les imprègne fait tomber le P.H. des solutions neutres aux environs de 4.4. C'est, dans ces conditions, que se fait en particulier l'autolyse.

La neutralisation par du carbonate de soude semble gêner l'action diastasique ; nous n'avons, par contre, pas observé de variation notable de vitesse en acidifiant légèrement le milieu.

ACTION DE L'ALCOOL

La présence d'une petite quantité d'alcool paraît avoir une action retardatrice. Pour un titre voisin de 50° l'activité est nulle.

3. — RESULTAT DE L'AUTOLYSE

Le pouvoir rotatoire positif du liquide montre combien profonde est l'hydrolyse des noyaux uroniques puisque malgré la présence d'une notable proportion de mucilage négatif non hydrolysé, l'acide uronique impose cependant son signe à l'ensemble.

Le milieu est malheureusement trop complexe pour permettre de retirer commodément des produits cristallisables.

On est particulièrement gêné, dans ce milieu réducteur, par la présence de sels et surtout du potassium en grande quantité, dont on n'arrive pas à se débarrasser complètement. (1)

Il a été possible cependant d'isoler :

1°) Une liqueur présentant un pouvoir rotatoire spécifique voisin de $[\alpha]_D = + 35^\circ$, riche en *acide glucuronique* et mêlé d'un peu de glucuronate de potassium ; sur laquelle on a vérifié que l'ébullition en présence de 4 % d'acide sulfurique pendant une demi-heure ne modifiait plus la concentration en réducteur.

(1) La zéolithe barytique paraît devoir être intéressante, mais nous ne l'avons essayée encore que sur une petite quantité.

2°) Une petite quantité de *mannose* caractérisée par son hydrazone en oursins cristallisant à froid et son osazone identique à la glucosazone.

La présence de ce sucre dans l'autolysat nous avait fait supposer primitivement qu'il entraît dans la composition de la gelée de la volve ; l'étude que nous avons exposée au chapitre V montre qu'il n'en est rien.

Nous retrouvons simplement ici le produit d'hydrolyse de l'hémicellulose des filaments qui sont entièrement solubilisés dans l'autolyse.

L'examen microscopique des débris fragiles surnageant le liquide montre, en effet, qu'il n'y a **plus trace de parois cellulaires**, et qu'ils ne sont plus constitués que par un agglomérat de corpuscules arrondies, sortes de gouttelettes d'une substance amorphe, très insoluble, qui paraît être le protoplasme des cellules.

ACTION COMPARÉE SUR L'ALGINE ET LA PECTINE DE BETTERAVE SUCRIÈRE

Un essai des « peaux » actives sur l'Algine solubilisée par le carbonate de soude laisse ce produit intact.

Par contre, la pectine de Betterave paraît rapidement dégradée. Elle a livré près de la moitié de son poids en réducteur, ce qui semblerait bien indiquer que le noyau galacturonique lui-même a été atteint.

Peut-être n'y a-t-il entre ces deux actions qu'une question de P. H. à étudier de plus près. Mais si ces résultats sont démontrés nous avons là une confirmation intéressante de la différence de structure déjà signalée entre le noyau uronique de l'Algine et celui de la Phalline ; et au contraire, de la ressemblance du noyau pectique et de la gelée d'*Ithyphallus*.

CONCLUSIONS

Cette étude très succincte suffit à montrer l'intérêt d'une recherche approfondie dans ce domaine.

Tels quels, ces résultats partiels prouvent que les filaments de la volve d'*Ithyphallus impudicus* secrètent à partir de la maturité du Champignon (qui se traduit par l'élongation brusque du stipe et la déchirure du peridium) des diastases hydrolysantes capables de dégrader entièrement : c'est-à-dire jusqu'au glucide simple, le groupe-

ment glucuronique de la gelée et l'hémicellulose mannosique des parois cellulaires.

De telles diastases ne sont pas communes.

Leur action sur l'algine et la pectine de Betterave donnent une idée des services que de tels ferments solubles pourraient peut-être rendre dans l'étude toujours délicate des noyaux uroniques des polyuronides.

En ce qui concerne le mucilage qui fait l'objet propre de ce travail, l'autolyse n'apporte rien qui ne confirme ce que l'analyse chimique avait appris déjà.

TROISIEME PARTIE

INDICATIONS CHIMIQUES

sur la

NATURE du MUCILAGE

de quelques autres espèces de

CHAMPIGNONS SUPÉRIEURS

1. — METHODE

Cherchant à étendre un peu les conclusions de ce travail, et désirant en outre jeter quelques jalons pour orienter des recherches ultérieures, nous nous sommes efforcé de recueillir sur plusieurs espèces de Champignons communs, récoltés au hasard de nos promenades, quelques indications intéressantes qu'il ne nous semble pas inutile de résumer ici.

De rapides sondages nous avaient montré qu'il était possible d'extraire une substance mucilagineuse de plusieurs des Champignons essayés, par une technique voisine de celle que nous avons utilisée précédemment pour *Auricularia mesenterica* : c'est-à-dire par une hydrolyse aqueuse plus ou moins longue de la pulpe préalablement épuisée par l'alcool à 80° bouillant.

Les extraits étaient visqueux, plus ou moins facilement coagulables par l'alcool et les sels des métaux lourds, non réducteurs, mais donnaient par hydrolyse acide des substances réductrices en abondance, puis, souvent des produits furoliques accompagnés d'un dégagement de CO².

Nous avons donc affaire à des produits voisins de ceux qui nous ont précédemment retenus.

Ils étaient toutefois en quantité beaucoup moindre par rapport au poids sec et l'extraction de quelques grammes aurait exigé un matériel et un temps notable dont nous ne pouvions pas disposer.

Les quelques décigrammes que nous pûmes tirer des très jeunes stipes d'*Ithyphallus impudicus*, des chapeaux de *Paxillus involutus*, ou de *Boletus bovinus* ne permettaient guère une étude approfondie : mais ils rendaient manifeste, pour nous, la réalité de glucides mucilagineux dans les faux tissus de Champignons supérieurs **même non gélatineux**.

Ils confirmaient les résultats annoncés par ZELLNER et ses collaborateurs qui, nous l'avons dit, ont extrait par l'eau des produits capables de donner par l'hydrolyse acide : du glucose chez *Hydnum versipille*, *Lenzites squamosus*, *Ganoderma lucidum*, *Cantharellus elevatus*, *Polystictum velutinum* ; et du mannose chez *Lactarius scrobiculatus*, *Scleroderma vulgare*, qui, aucuns ne passent pour spécialement mucilagineux.

Ils nous autorisaient à chercher (puisque nous ne pouvions songer à multiplier les extractions toujours longues et pénibles) une méthode de dosage ou de caractérisation chimique de ces substances **dans le thalle lui-même**, après de simples épuisements alcooliques.

Nous étions particulièrement désireux de savoir si des noyaux uroniques entraient bien dans la composition de ces matières, comme dans les exemplaires précédemment étudiés ; et s'ils y étaient seuls ou liés à des radicaux glucidiques.

Ainsi nous saurions si nous avons affaire à des substances se rapprochant du type *Auricularia* ou de celui que nous avons trouvé dans la volve d'*Ithyphallus*.

Dans un thalle épuisé par l'alcool faible, un glucide, imprégnant la trame chitino-hémicellulosique des parois, semble seul capable de donner du gaz carbonique et du furfurol sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

La chitine, les hémicelluloses, le protoplasme des filaments, le glycogène ou les sels qui ont résisté aux extractions alcooliques ne peuvent donner que fort peu de furfurol.

Ces substances ne livrent également que des quantités négligeables de gaz carbonique.

Les dosages publiés récemment par H. COLIN et S. LEMOYNE [99]

montrent bien qu'il en est ainsi pour les hexoses et les principaux sels que nous sommes appelés à rencontrer. (1)

Un dosage de contrôle, que nous avons effectué d'autre part sur la volve entière d'*Ithyphallus impudicus*, atteste qu'il en est ainsi également pour la chitine, l'hémicellulose mannosique et la substance protoplasmique des filaments : car malgré la présence de 75 % de ces matières, la quantité de CO^2 et de furfurool que nous avons recueillie correspond sensiblement à celle que nous aurions retirée de la gelée glucuronique seule. (2)

Bien que nous ne sachions rien des hexoses (indécélabes ainsi) les dosages simultanés de CO^2 et de furfurool suffiront donc à nous faire reconnaître la présence de glucides associés au squelette des parois cellulaires, et nous donneront une idée de leur composition en pentose et en acide uronique.

D'une façon très expressive même, la simple étude du rapport CO^2 /furfurool — nous fera savoir à quel type de substance nous avons affaire.

Nous avons montré déjà, en effet qu'une substance du type *Phal-line* composée uniquement de noyaux uroniques donnait du CO^2 et du furfurool phloroglucide (par condensation avec phloroglucine) en quantité telle que le rapport :

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{furfurool-phloroglucide}} = 0,75$$

et qu'un mucilage du type *Auricularia* contenant du pentose verrait ce rapport baisser notablement puisque un poids de polyholoside

(1) Parmi les sels pouvant fausser un peu les résultats, on note surtout les oxalates, fréquents dans les thalles, mais dont on ne trouve qu'une quantité inférieure à 2 %. C'est donc une erreur relative maximum de 1/30 du poids total de CO^2 extrait à laquelle il faut s'attendre.

Les nitrates seraient plus dangereux, mais on peut espérer qu'il ne sont plus qu'en petites quantités dans les thalles et ont été en majeure partie entraînés par l'alcool à 85° bouillant.

(2) La valeur du rapport CO^2 /furfuroolphloroglucide = 0,80. Le léger excès sur la théorie (0,75), est sans doute attribuable à la présence d'une quantité notable d'oxalate.

de pentose égal seulement à 10 % du poids d'acide uronique ramène déjà ce rapport à :

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{furfurol-phloroglucide}} = 0,56$$

Il n'est pas impossible, sans doute, de rencontrer exceptionnellement des substances chimiques capables de fausser gravement ces chiffres ; aussi, ne pouvons-nous espérer obtenir que des indications approchées et sujettes à révision ; mais tels quels, nous allons le voir, ces résultats, par leur ensemble concordant, nous apportent déjà un premier et intéressant renseignement.

2. — TECHNIQUE DES DOSAGES DE CO² ET DE FURFUROL

A) TECHNIQUE DU DOSAGE DE GAZ CARBONIQUE

La faible quantité de produit à doser et l'appareillage rudimentaire dont nous pouvions disposer nous obligèrent à renoncer aux méthodes de LEFEVRE et TOLLENS [99], et de DICKSON, OTTERSON et LINK [100], trop peu précises dans notre cas, et à mettre au point une technique de microdosage inspirée de celle de Nicloux et que voici :

La pulpe de champignon est épuisée dans l'alcool à 80° bouillant (3 fois) puis séchée et réduite en poudre fine.

On en utilise le poids nécessaire pour obtenir 30 à 40 mg. de CO² soit 1,5 à 2,5 gr. environ.

Cette poudre est introduite dans un petit matras muni d'un ajutage latéral, de 60 cc. de capacité et contenant 40 cc. d'HCl à 17 % **bouillant** (1). On maintient l'ébullition quelques secondes pour décomposer les carbonates, s'il en existe, et chasser le CO² formé ; puis on adapte rapidement le matras au reste de l'appareil analyseur, préalablement vidé de CO² par un courant gazeux décarboxylé.

L'appareil absorbeur se compose essentiellement de 2 tubes de centrifugeuse, en pyrex, de 15 cc. de capacité, contenant chacun 7 cc. de KOH concentré (2N), rigoureusement décarbonaté, chauffés au bain-marie bouillant. (F&G)

(1) Il faut laisser tomber de quelques degrés la température au moment où l'on verse rapidement la poudre pour éviter la brusque production de vapeur et les projections de produit.

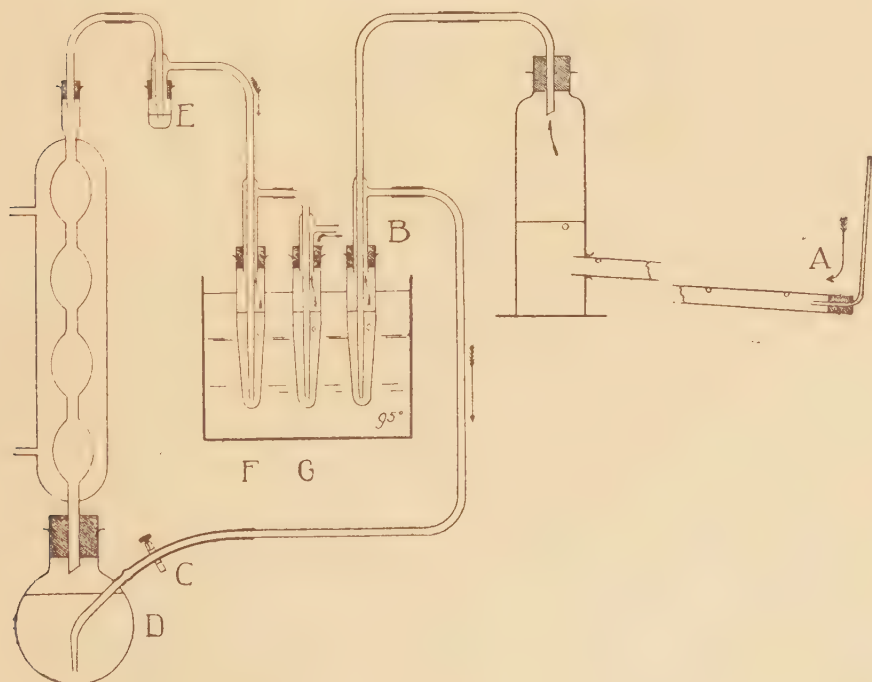
Un réfrigérant à reflux très énergique, retient l'HCl distillé. Un petit tube laveur contenant 1 cc. d'eau saturée de CO_2 à la température ordinaire retient la faible proportion de furfurol qui a échappé à l'action du réfrigérant (E).

Avec un courant gazeux suffisamment lent, tout le CO_2 est retenu dans le premier tube de pyrex (F) : le second ne sert que comme témoin.

La difficulté de cette technique est la nécessité d'obtenir un courant gazeux suffisamment régulier dans ces tubes étroits, malgré l'ébullition dans le matras.

Nous utilisons simplement comme véhicule transporteur l'air du laboratoire aspiré doucement à la base d'une longue colonne inclinée, contenant une lessive concentrée de potasse. Le chapelet de très petites bulles (1 à 2 mm. de diamètre), parfaitement décarboxylées traversait le tube témoin (B) et son débit était réglé par une pince à vis (C).

Un copeau de cuivre régularisait suffisamment l'ébullition du matras.



L'opération durait 8 à 10 heures; non que la décomposition de l'acide uronique exige ce temps (4 à 5 heures suffisent), mais nous maintenions pendant plusieurs heures encore le courant gazeux pour purger l'appareillage de tout le CO_2 produit.

Le titrage du carbonate formé est conduit ensuite exactement comme l'indique NICLOUX :

Le tube de pyrex est détaché rapidement de l'appareil, un jet fin d'eau fraîchement bouillie lave l'extrémité du tube adducteur, et l'on verse d'un coup 4 cc. de BaCl_2 (10 %) bouillant. On bouche.

(Tout ceci n'a duré que quelques secondes.)

Le tube est agité pour favoriser le mélange, puis centrifugé bouché. Le culot de carbonate de baryum, aggloméré au fond, est aisément séparé du liquide qui surnage par simple retournement du tube.

On le lave deux fois, en remplissant le tube d'eau bouillante, bouchant, agitant pour remettre en suspension tous les flocons, puis centrifugeant après chaque lavage.

Le carbonate ainsi purifié est dissout dans un volume connu d' HCl N/10 et sa proportion évaluée en présence d'une goutte de phtalcine, par affusion de quelques cc. de potasse N/10 jusqu'à l'apparition de la teinte rose.

Dans une expérience normalement conduite l'erreur sur l'évaluation du CO_2 produit, est inférieure en valeur absolue à 1/2 mg.

B) TECHNIQUE DU DOSAGE DU FURFUROL

Nous avons suivi celle de TOLLENS, sauf qu'au lieu de verser à la main tous les quarts d'heure, pendant 4 heures, 30 cc. d' HCl à 12 %, dans le ballon à distillation pour remplacer les 30 cc. distillés, nous chargeons un siphon de faire automatiquement ce travail ce qui simplifiait grandement la surveillance.

Plusieurs échantillons donnaient une faible quantité de méthylfurfurol mélangé au furfurol : une partie du produit de condensation avec la phloroglucine était soluble dans l'alcool fort ou dans les alcalis, en donnant une liqueur rouge cinabre caractéristique, alors que le furfurol-phloroglucide noir verdâtre est insoluble dans ces conditions. Dans ce cas, nous épuisions le phloroglucide dans l'alcool à 95° et pesions le résidu sec.

Dans nos calculs nous avons admis que la lactone uronique donnait toujours le 1/3 de son poids en furfurolyphloroglucide et le 1/4 en CO² (extension des données de Lefevre et Tollens sur l'acide glucuronique) ; que les pentoses donnaient sensiblement leur poids en furfurol (coefficient 1.01) et pour les méthylpentoses, faute de documents, nous avons admis la même convention.

3. — RESULTATS ET INTERPRETATION DES DOSAGES

Voici ces dosages, simplement présentés dans l'ordre où ils ont été effectués :

CLITOCYBE NEBULARIS

Poids analysé	CO ²	Furfurolyphloro.	%	CO ² furfurolyphlorog.
2,273 gr.	30,8 mg.		1,36	
2,517 gr.		88 mg.	3,50	0,385

La valeur faible du rapport CO²/furfurolyphloroglucide indique nettement que le noyau uronique dont la proportion notable de CO² atteste l'existence, s'accompagne d'un polyholoside de pentose.

Le CO² correspond à $1.35 \times 4 = 5,40$ % de lactone uronique.

Celui-ci ne peut livrer que $5.40/3 = 1,80$ % de glucide furolique ; l'excédent recueilli provient donc d'un pentosane, soit $3,5 - 1,8 = 1,7$ % : correspondant à 1,72 % de polyholoside de pentose.

ARMILLARIA MELLEA

Poids analysé	CO ²	Furfurolyphloro.	%	CO ² furfurolyphlorog.
2,515 mg.	26,6 mg.		1,06	
2,512 mg.		65 mg.	2,59	0,41

Par un raisonnement analogue au précédent, on constate la présence de 4,24 % de lactone uronique et de 1,18 % de pentosane.

LEPIOTA PROCERA

Poids analysé	CO ²	Furfurolyphloro.	%	CO ² furfurolyphlorog.
2,372 gr.	39,1 mg.		1,64	
2,375 gr.		85 mg.	3,57	0,45

Ces chiffres correspondent à :

6,56 % de lactone uronique et 1,41 % de polyholoside de pentose.

AMANITA MUSCARIA

Poids analysé	CO ²	Furfurolphloro.	%	CO ² furfurol-phlorog.
2,400 gr.	24,2 mg.		1,06	
2,746 gr.		90 mg.	3,27	0,27

Ces données correspondent à :

4,04 % de lactone uronique et 1,94 % de pentosane.

BOLETUS BOVISTA

Poids analysé	CO ²	Furfurolphloro. et méthyl-furfur.phl.	%	CO ² furfurol-phloro.
2, gr.				
2,432 gr.		79 mg.	3,24	

La proportion notable de méthylfurfurol a été évaluée : 52 mg. de furfurol-phloroglucide sont insolubles dans l'alcool sur les 79 mg. épuisés. Ces chiffres correspondent sensiblement à :

% de lactone uronique, % de pentosane et 1,1 % de méthyl pentose.

FISTULINA HEPATICA

Poids analysé	CO ²	Furfurolphloro.	%	CO ² furfurol-phlorog.
2,350 gr.	31,0 mg.		1,32	
1,898 gr.		65 mg.	3,43	0,38

Ces chiffres correspondent à :

5,28 % de lactone uronique et 1,69 % de pentosane.

FOMES BETULINUS

Poids analysé	CO ²	Furfurolphloro. et méthyl furfurol phl.	%	CO ² phloroglucides
1,463 gr.	9,2 mg.		0,55	
2,383 gr.		90 mg.	3,84	0,15

La proportion de CO² est faible ; la proportion de méthylfurfurol est notable, au contraire : l'alcool dissout 80 mg. de phloroglucide sur les 90 mg. obtenus.

Ces chiffres correspondent à :

2,20 % de lactone uronique et sensiblement 2,10 % de méthylpentose.

GUEPINIA HELVELLOIDES (recueillie en Grande-Chartreuse).

Poids analysé	CO ²	Furfurolphloro.	%	CO ² furfurol phloro.
0,811 gr.	35,3 mg.		4,34	
0,570 gr.		88 mg.	15,4	0,282

Ces données correspondent à :

17,36 % de lactone uronique et 9,71 % de polyholoside de pentose.

BULGARIA INQUINANS (Ascomycète).

Poids analysé	CO ²	Furfurolphloro. et méthyl furfurol phl.	%	CO ² phloroglucides
1,467 gr.	19,6 mg.		1,34	
2,283 gr.		85 mg.	3,57	0,375

Ces données correspondent à

5,36 % de lactone uronique et 1,78 % de pentosane et de méthylpentosane environ.

(D'après URLANDER et TOLLENS : 2,35 % de pentosane et méthylpentosane, mais la lactone uronique était ignorée [101].

Pour avoir une base de contrôle, il nous a semblé intéressant d'analyser de la même façon le thalle ou la volve des Champignons que nous connaissons par ailleurs :

AURICULARIA MESENTERICA

Poids analysé	CO ²	Furfurolphloro.	%	CO ² furfurol-phlorog.
1,247 gr.	26,4 mg.		2,12	
1,285 gr.		185 mg.	14,4	0,147

Ces chiffres correspondent à 8,48 % de lactone uronique et 9,91 % de polyholoside de pentose.

La présence de l'arabinose se fait nettement sentir par la faiblesse du quotient CO²/furfurol-phloroglucide.

La proportion relative de l'acide uronique et du pentose nous a servi, on s'en souvient pour calculer la proportion des deux constituants dans le mucilage soluble à l'eau bouillante.

TREMELLA MESENERICA

Poids analysé	CO ²	Furfurolphloro.	%	CO ² furfurol-phlorog.
0,614	18,5 mg.		3,01	
0,684 gr.		163 mg.	23,8	0,126

Ces chiffres correspondent à :

12,4 % de lactone uronique et 19,8 de pentosane.

La richesse en pentose se fait aussi indiscutablement sentir par un coefficient spécialement bas : 0,126.

ITHYPHALLUS IMPUDICUS (Volve)

Poids analysé	CO ²	Furfurolphloro.	%	CO ² furfurol-phlorog.
0,946 gr.	47 mg.		4,98	
2,509 gr.		154 mg.	6,14	0,80

Ces chiffres correspondent à :

19,9 % de lactone uronique et à rien d'autre.

19,9 % de lactone uronique livrent en effet théoriquement 6.6 % de furfurol-phloroglucide, valeur voisine de celle que nous avons effectivement pesée (6,14). Il ne reste rien pour un pentose.

Le quotient $\text{CO}_2/\text{furfurolphloroglucide} = 0,80$ proche du 0,75 théorique traduit bien ce fait.

Ces résultats conformes à ceux que nous avons démontrés ailleurs garantissent nous semble-t-il l'intérêt de cette méthode de diagnose rapide des mucilages chez les Champignons.

CONCLUSIONS

Ces résultats peuvent se résumer par le tableau suivant :

PROPORTION DE LACTONE URONIQUE ET DE POLYHOLOSIDES DE PENTOSE OU DE METHYLPENTOSE DANS LES CHAMPIGNONS ANALYSES

Espèces	Lactone uronique	Pentosane	Méthylpent.	Total
<i>Clitocybe nebularis</i>	5,40 %	1,72 %		7,12 %
<i>Armillaria mellea</i>	4,24 %	1,18 %		5,42 %
<i>Lepiota procera</i>	6,56 %	1,41 %		7,97 %
<i>Amanita muscaria</i>	4,04 %	1,94 %		5,98 %
<i>Boletus bovista.</i>			1,1 %	
<i>Fistulina hepatica</i>	5,28 %	1,69 %		7,17 %
<i>Fomes betulinus</i>	2,20 %		2,1 %	4,3 %
<i>Bulgaria inquinans</i>	5,36 %	1,78 %		7,14 %
<i>Cuepinia helvelloides</i>	17,31 %	9,71 %		27,02 %
<i>Tremella mesenterica</i>	12,4 %	19,8 %		32,2 %
<i>Auricularia mesenterica</i>	8,48 %	9,91 %		18,39 %
<i>Ithyphallus impudicus</i> (volve)	19,9 %			19,9 %

De cette rapide enquête, il ressort que :

1°) Des acides uroniques sont toujours présents :

Leur proportion oscille autour de 5 % du poids sec des thalles, chez les Champignons « non gélatineux » ; elle peut être très supérieure pour les autres : Trémellacées en particulier.

Si on compare ces chiffres à ceux publiés récemment par H. COLIN et S. LEMOYNE [102], on constate que :

la quantité de CO² fournie par les Champignons non gélatineux est de l'ordre de grandeur de ce que donnent les Algues ;

la quantité de CO² fournie par les Champignons gélatineux correspond, au contraire, à ce que peut livrer la pulpe de Betterave sucrière ou d'autres plantes comme les Mousses :

Pulpe de Betterave sucrière	2,7 %	10,8 %
— Betterave ligneuse	2,7 %	11,2 %
Mousses : <i>Mnium undulatum</i>	2,5 %	10 %
— <i>Pleuroschisma trilobatum</i>	4 %	12 %
Algues : <i>Codium tomentosum</i>	1,3 %	4,2 %
— <i>Chondrus crispus</i>	1,5 %	6 %

Les indications de L. MANGIN fondées seulement sur les réactions colorées au rouge de ruthénium, trouvent ainsi leur confirmation partielle : ce ne sont pas des « composés pectiques », mais des « substances uroniques », qu'il avait mis en évidence.

2°) Des pentoses et des méthylpentoses accompagnent presque toujours ces acides uroniques.

Leur proportion est en général assez faible, sauf pour les Champignons gélatineux ; mais leur existence ne peut faire de doute à cause de l'excès notable de furfurol qui leur correspond.

(On ne s'étonne pas de trouver des chiffres un peu inférieurs à ceux de WICHERS et TOLLENS qui ne tenaient pas compte des acides uroniques).

Les méthylpentoses ne semblent pas rares.

3°) Le mucilage exclusivement polyuronique de la volve d'*Ithyphallus impudicus* est exceptionnel.

La présence très générale de sucres à côté des noyaux uroniques montre, au contraire, que ce sont des substances se rapprochant du type *Auricularia* qu'il faut s'attendre à trouver, très ordinairement dans les thalles des Champignons supérieurs.

CONCLUSIONS GENERALES

Du point de vue de leur mucilage,

Trois espèces de Champignons, particulièrement favorables, ont été étudiées avec quelques détails par les procédés de la chimie :

Auricularia mesenterica, *Tremella mesenterica*, *Ithyphallus impudicus*.

Neuf autres espèces ont fait l'objet d'investigations plus rapides :

Amanita muscaria, *Armillaria mellea*, *Bulgaria inquinans*, *Boletus bovista*, *Clitocybe nebularis*, *Fomes betulinus*, *Fistulina hepatica*, *Guepinia helvelloides*, *Lepiota procera*.

Fréquents dans le groupe des Champignons supérieurs, les mucilages n'étaient connus jusqu'à présent que très imparfaitement et pour un petit nombre d'espèces.

On en avait extrait le glucose ou le mannose ; souvent du furfural sous l'action des acides forts ; mais c'est à peu près tout ce qu'on en savait, en dehors des indications histologiques de L. Mangin.

I

Notre premier objectif a été de caractériser et d'analyser aussi complètement que possible quelques-unes de ces substances et d'en identifier les différents éléments glucidiques : de voir, en particulier s'ils ressemblent aux mucilages des plantes supérieures ou des Algues par la présence de substances uroniques.

L'ensemble des résultats obtenus, si incomplet qu'il soit encore, fait ressortir la diversité de leurs caractères individuels tant physiques que chimiques, l'originalité de leurs éléments intégrants, mais leurs ressemblances de structure avec plusieurs des mucilages connus.

Voici d'ailleurs l'essentiel de ces données :

1^o) *Auricularia mesenterica* renferme dans son thalle près de 45 % de mucilage.

1/4 se laisse entraîner par l'alcool faible (60°).

Le reste seulement par une hydrolyse lente à l'eau bouillante. Ces produits sont physiquement assez voisins.

Tous deux, très visqueux, sont aisément floculables par les sels des métaux lourds, difficilement par l'alcool, nullement par les acides.

Ils sont sensiblement neutres.

Ils sont dextrogyres $[\alpha]_D = + 35^\circ$ pour le mucilage soluble dans l'alcool.

Ils ne sont nullement réducteurs.

2^o) Leurs éléments chimiques sont identiques, seule la proportion des constituants diffère.

Ils renferment en majeure partie du mannose que l'on a obtenu cristallisé.

De l'arabinose,

Un noyau uronique, vraisemblablement mannuronique.

Aucun autre glucide.

La proportion d'acide uronique, et surtout d'arabinose, est nettement supérieure dans le produit le plus condensé, seulement soluble dans l'eau bouillante :

Mucilage d'*Auricularia mesenterica*

	soluble d. l'alcool	soluble d. l'eau bouill.
Lactone uronique	13 %	18 %
Arabinose	12 %	25 %
Mannose	85 %	57 %

3^o) *Tremella mesenterica* se dissout presque entièrement dans l'alcool très faible bouillant.

Les propriétés physiques du mucilage obtenu sont très voisines de celles des mucilages précédents.

La composition chimique, connue d'une façon plus imprécise, en raison de la faible quantité du matériel initial :

Lactone uronique (mannuronique ?)	13 %
Pentose (Arabinose ?)	21 %
Mannose	65 %

s'avère presque identique à celle qu'aurait fournie l'extrait mucilagineux global d'*Auricularia mesenterica* (1/4 du mucilage soluble dans l'alcool et 3/4 du mucilage soluble dans l'eau bouillante).

Le calcul montre qu'on aurait en effet :

Lactone uronique	16 %
Pentose	21 %
Mannose	64 %

4°) Tous ces mucilages semblent donc pouvoir être considérés comme appartenant à une même famille.

Ils ressemblent assez aux mucilages ou même à certaines gommés, issues des plantes supérieures constituées elles aussi par un noyau uronique uni à un groupe de sucres divers.

Il est encore trop tôt pour dire si ce noyau uronique est de structure analogue aux noyaux aldobioniques trouvés souvent ailleurs.

Ce sont en tous cas des poly-uronides typiques.

Cependant, la présence de sucres en quantité notable atténue considérablement leur affinité pour le rouge de ruthénium considéré comme caractéristique de ces substances.

En coupe mince, la coloration par ce réactif ne s'aperçoit que très difficilement.

5°) Tout autre est le mucilage d'*Ithyphallus impudicus* qui constitue environ 25 % du poids sec de la volve.

Il se dissout très facilement dans l'eau froide.

Sa solution visqueuse est aisément floculable non seulement par les sels des métaux lourds, la baryte ou la chaux, mais encore par l'alcool faible et les acides.

Elle est acide (P. H. = 4,4).

Elle est franchement lévogyre ($[\alpha]_D = -78^\circ$).

Elle n'est pas réductrice.

6°) Chimiquement le mucilage est formé essentiellement d'un acide poly-uronique que nous avons préparé dans un état de pureté déjà notable (0,5 % de cendres) et nommé la « Phalline », parce qu'il ressemble beaucoup à l'algine des Algues brunes.

La phalline est, comme l'algine, très insoluble dans l'eau et les acides, très soluble dans les liqueurs alcalines.

Son pouvoir rotatoire spécifique est négatif : $([\alpha]_D = -95^\circ)$.

Elle est franchement acide (P. H. = 4).

Elle est nullement réductrice.

On peut l'hydrolyser complètement par l'acide sulfurique.

Elle ne contient aucun sucre simple.

Elle est exclusivement formée d'acide uronique.

Le glucide de base est, toutefois, non l'acide mannuronique, mais l'acide glucuronique identifié sans ambiguïté et isolé à l'état cristallisé sous forme de glucuronate de cinchonine.

Les molécules glucuroniques sont enchaînées les unes aux autres par des liaisons glucosido-glucosidiques, la phalline n'étant pas réductrice.

7°) Dans le mucilage naturel, renfermant plus de 18 % de cendres, on ne trouve aucun autre glucide.

Mais les carboxyles du groupement uronique sont :

pour 1/4 libres,

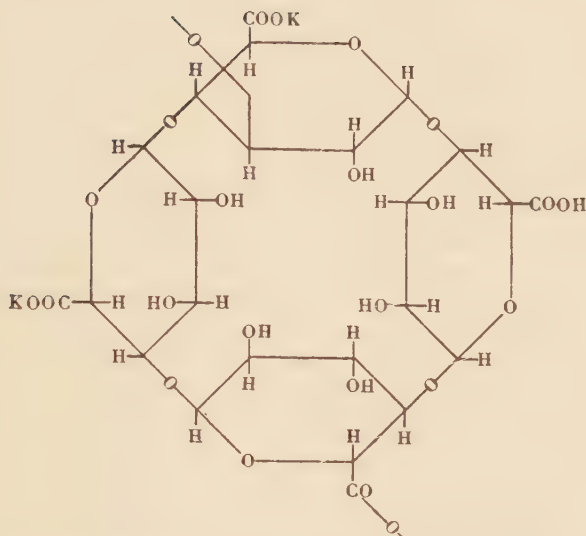
pour 2/4 saturés par du potassium et peut-être par une petite quantité d'alcool méthylique,

pour 1/4 engagés dans une liaison lactonique que l'on peut ouvrir par une saponification à l'eau bouillante ou une alcalinité faible.

Il ne semble pas qu'il y ait d'autre élément.

8°) L'ensemble de ces caractères tant physiques que chimiques nous autorise à proposer à titre de première hypothèse, un schéma moléculaire quadratique qui s'accorde très convenablement avec les différents dosages effectués.

Le mucilage se présente ainsi comme le sel dipotassique de l'acide tétra-anhydro-glucuronique.



9°) Un tel schéma fait apparaître la ressemblance chimique de ce corps avec le noyau uronique de l'acide pectique, isolé de l'hydra-topectine de Betterave par *F. Ehrlich* sous le nom d'acide tétra-anhydro-galacturonique -a et représenté de même façon.

Cette ressemblance chimique est attestée aussi par une certaine ressemblance physique :

- même insolubilité dans l'eau et les acides,
- même solubilité dans les liqueurs alcalines,
- mêmes réactions de coagulation des solutions colloïdales visqueuses, etc.

10°) Le poids moléculaire d'une telle substance n'est pas encore connu.

Mais la viscosité des solutions et la fermeté de la gelée fait penser toutefois que nous sommes en présence de très grosses molécules analogues à celles mises récemment en évidence dans l'algine et les pectines.

Le schéma quadratique, établi en ne tenant compte que des résultats certains obtenus chimiquement, ne semble donc être qu'un maillon d'une chaîne qui peut être très longue et composée d'éléments identiques.

Le pont lactonique, dans cette hypothèse, ne s'établirait pas à l'intérieur d'une même molécule glucuronique, mais entre un carbo-

xyle d'un groupement tétraglucuronique et une oxhydrile du groupement voisin.

11^o) Quoiqu'il en soit, le mucilage de la volve d'*Ithyphallus impudicus* constitue bien comme une sorte de terme intermédiaire entre l'Algine des Algues brunes exclusivement composée d'acides uroniques, lui-même acide et insoluble ; et les pectines des Plantes supérieures dont il imite le noyau tétra-uronique, la salification, peut-être l'étherification partielle et la solubilité.

Il reste un produit très original par la nature glucuronique de son noyau, et la nature du métal (le potassium) qui le salifie partiellement.

II

Ces différentes gelées sont évidemment produites par les hyphes très fins qui les sillonnent ou qui les enserrent étroitement.

Mais nous devons nous demander comment.

12^o) L'analyse chimique nous a montré que les parois cellulaires n'étaient plus formées, après les extractions aqueuses, que par une trame *chitino-hémicellulosique* dans laquelle la chitine entrerait pour une faible part et l'hémicellulose pour la presque totalité.

Ces hémicelluloses diffèrent du point de vue de leur résistance à l'hydrolyse et de leur nature chimique :

Celle extraite d'*Auricularia mesenterica* est un polyholoside de glucose dont le glucose a été obtenu cristallisé.

Celle extraite de la volve d'*Ithyphallus impudicus* est un polyholoside de mannose (nouveau pour les Champignons).

L'analogie de la constitution de ces membranes (au mannose près) avec celle des espèces non gélatineuses étudiées par Prokurikow semble bien indiquer que nous retrouvons là, simplement, un type fréquent de structure, peut-être le type général : car nombreuses sont les hémicelluloses extraites des parois de Champignons sous des noms divers (fongose, callose, paradextrane, etc.) ; et presque toujours présente aussi la chitine, là où on l'a cherchée.

13°) Quoiqu'il en soit, les mucilages sont de nature chimique totalement différente et ne peuvent donc provenir que :

- A) d'une sécrétion directe du protoplasme au travers de cette paroi chitino-hémicellulosique, jouant le rôle d'un simple filtre,
- B) ou d'une gélification d'une substance spéciale associée à cette trame (substance manno-arabino-uronique, ou exclusivement glucuronique).

La première hypothèse serait l'explication la plus simple, s'il s'agissait de substances suffisamment fluides, comme le serait, à la rigueur, la gelée hyaline des parties jeunes d'*Auricularia* ; mais elle ne semble guère convenir à la gelée trop ferme de la volve d'*Ithyphallus* ni à la substance riche en matières furoniques, des filaments âgés d'*Auricularia*.

La seconde hypothèse peut s'entendre :

- a) soit d'une couche spéciale mucilagineuse recouvrant la surface externe des hyphes,
- b) soit d'une substance imprégnant au contraire leur trame spongieuse chitino-hémicellulosique.

En fait, jamais nous n'avons pu voir diffuser aucune des parois cependant plongées dans la gelée diluée à l'extrême, même dans les exemplaires les plus jeunes. Leur contour extérieur net, très réfringent, contraste au contraire d'avantage sur le fond de moins en moins dense. On ne constate jamais d'épaississement superficiel gélatineux.

Les mucilages, extraits des thalles semblent donc provenir de la gélification d'un élément complexe *imprégnant le squelette chitino-hémicellulosique* : un peu comme les pectoses incrustent la trame cellulosique des plantes supérieures, et *constitué en même temps que le reste de la membrane*.

Chez *Auricularia mesenterica*, un produit manno-arabino-uronique, d'abord assez pauvre en arabinose, serait sécrété abondamment par le protoplasme au début de la formation de la jeune paroi chitino-glucosique et diffuserait facilement.

Il s'enrichirait, peu à peu en arabinose et en acide uronique, en devenant moins facilement gélifiable, dans les régions les plus profondes des parois cellulaires du thalle âgé.

Chez *Ithyphallus impudicus*, la trame chitino-mannosique serait imprégnée exclusivement par un sel acide polyglucuronique.

III

Ces mucilages se décomposent naturellement de façons fort différentes.

14°) Le thalle entier d'*Auricularia mesenterica* demeure en place pendant de nombreuses années et ne paraît dégradé que lentement par les épiphytes et les bactéries qui pullulent sur les vieux troncs.

La gelée et les filaments de la volve d'*Ithyphallus impudicus* sont entièrement liquéfiés en une dizaine de jours.

Les diastases, secrétées par les hyphes de la volve, ne commencent à apparaître qu'à la maturité du Champignon, au moment où le péridium se déchire sous la poussée du stipe.

Elles hydrolysent jusqu'au stade mannose l'hémicellulose des membranes et jusqu'au stade acide glucuronique la gelée poly-uronique.

Elles semblent capables de dégrader profondément la pectine de betterave et paraissent inefficaces sur l'algine.

Le procédé pratique d'isolement de ces ferments solubles, ainsi que les meilleures conditions de leur action sont encore à chercher. Mais on sait déjà :

que l'alcool ou une faible alcalinité empêchent leur action,
qu'elles sont détruites rapidement aux environs de 80° et agissent au mieux vers 35°.

IV

15°) Les thalles, partiellement épuisées ; de neuf espèces de Champignons supérieurs, pris au hasard, ont livré, tous, sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré, un peu de gaz carbonique et une quantité notable de furfurol ou de méthylfurfurol.

Les trames chitino-hémicellulosiques des membranes sont incapables de fournir de tels éléments. Elles sont donc toujours accompagnées d'une substance à grosse molécule renfermant un noyau uronique et un polyholoside de pentose ou de méthylpentose.

Pour les Champignons non gélatineux on trouve sensiblement :

5 % de substance uronique et 2 % de polyholoside de pentose ou de méthylpentose.

Pour les Champignons gélatineux : les mêmes éléments ; mais en quantités très supérieures.

16°) Si l'on ne tient pas compte des hexoses indécélabes ainsi, les thalles des Champignons supérieurs paraissent donc renfermer très généralement un glucide complexe comparable à celui que nous avons extrait, avec une particulière abondance, d'*Auricularia* et de *Tremella*.

On ne sait si de tels glucides se gonflent toujours dans l'eau pour donner du mucilage.

Vraisemblablement l'aptitude à la gélification doit être assez variable comme nous l'avons aperçu dans le thalle même d'*Auricularia mesenterica* pour les deux mucilages extraits.

Elle pourrait cependant être assez fréquente si l'on s'en rapporte à quelques essais rapides et surtout au grand nombre de produits visqueux extraits par les chercheurs de thalles non spécialement gélatineux. (Viscosines et mycétides de BOUDIER ou de ZELLNER p. ex.).

Si en est ainsi, il faut penser que des substances mucilagineuses du type *Auricularia* ou *Tremella* se rencontreront souvent dans les prochaines recherches ; tandis que la gelée polyglucuronique de la volve d'*Uhyphallus impudicus* demeurera sans doute une très intéressante mais rare exception.

BIBLIOGRAPHIE

- ANDERSON (E.). — The mucilage from Slippery Elm. Bark. *Journ. Biol. Chem.* **104**, 1934, p. 163 [52].
- ANDERSON (E.). and CROWDER (J.-A.). — Composition from an aldobionic acid from flax seed mucilage. *Journ. of Am. Chem. Soc.* **52**, 1930, p. 3711 [48].
- ANDERSON (E.) and HEARTMAN (J.). — Hemicellulose from Cotton seed hulls. *Journ. of Biol. Chem.* **126**, 1938, p. 175 [52].
- ANDERSON (E.) and KRZYNARICH (P.-W.). — Hemicellulose from Oast hull. *Journ. of Biol. Chem.* **111**, 1935, p. 549 [53].
- ANDERSON (E.) and FIREMAN (M.). — The mucilage from *Psyllium seed (Plantago psyllium)*. *Journ. of Biol. Chem.* **109**, 1935, p. 437 [49].
- ATSUKI (K.) and TOMODA (Y.). — Chemical constituents of Laminaria. *Journ. Soc. Chem. Industr. Japan.* **29**, 1926, p. 509.
- AUGIER (J.). — Constitution et Biologie des Rhodophycées d'eau douce. Thèse. Paris 1934 [24, 83].
- BADREAU (J.) et OBATON. — Dosage de la mannite par l'acide arsénieux. *Journ. de Pharmacie et de Chimie* vi^e série, **24**, 1921, p. 12 [67].
- BARY (A. de). — Morphologie der Pilze 1866.
Morphologie u. Biologie der Pilze. Leipzig 1884 [1, 78].
- BERTRAND (G.) et THOMAS (P.). — Guide pour les manipulations de chimie biologique. 3^e édit. Paris Dunod 1919. [66, 68, 86].
- BIRD and HAAS. — On the nature of the cell wall constituents of *Laminaria*. S. P. P. mannuronic acid. *Biochem. Journ.* **25**, 1931, p. 403 [44].
- BOUDIER (E.). — Les Champignons. Paris 1866. Baillière édit. [5, 10].
- BOUGY (E.). — Chimisme de quelques Hybrides de Betteraves. Thèse, Paris 1933. [64].
- BOURQUELOT (E.). — Hydrates de carbone chez les Champignons. *Bull. Soc. mycol.* **5**, Paris 1889.
- BOWMANN, ROUALD and Mc KIMUS. — A study of the pentose and uronic acid content of Orange albedo. *Journ. of Am. Chem. Soc.* **52**, 1930, p. 1209 [38].
- BRUNSWICK (H.). — Über die Mikrochimie der Chitosan Verbindungen. *Biochem. Zeitschr.* **113**, 1921, p. 111 [77].
- BUTLER (C.) and CRETCHER. — The composition of the Gum Arabic. *Journ. of Am. Chem. Soc.* **51**, 1929, p. 1519. The composition of Cherry Gum. *Journ. of Am. Chem. Soc.* **53**, 1931, p. 4160 [54, 79].
- CHAMBRON (M.). — Acide glycuronique et Glycuro-conjugaisons. Thèse Pharm. Lyon 1934, [72] [94].
- COLIN (H.) et Mlle (A.) CHAUDUN. — La composition du ciment intercellulaire. *C. R. Ac. Sc.* **198**, 1934, p. 2116. Sur la dégradation diastasique du ciment intercellulaire. *C.R. Ac. Sc.* **202**, 1936, p. 976 [58].

- COLIN (H.) et Mlle (S.) LEMOYNE. — Recherche et dosage des matières pectiques. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **20**, 1938, p. 343. Pectate et arabane dans les membranes pectocellulosiques. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **18**, 1936, p. 1578 [99, 102].
- COLIN (H.) et QUILLET (M.). — Composition de la gelée d'Auricularia mesenterica. *C. R. Ac. Sc.* **194**, 1931, p. 1455. Sur la gelée de l'œuf de Phallus impudicus. *C. R. Ac. Sc.* **195** 1932, p. 1313. [20].
- CONRAD. — Decarboxylation studies on pectins and Calcium pectates. *Journ. of Am. Chem. Soc.* **53**, 1931, p. 1999 [70].
- COSTANTIN (J.) et DUFOUR (L.). — Nouvelle Flore des Champignons, Paris 1926.
- DICKSON, OTTERSON and LINCK. — Determination of uronic acids. *Journ. of Am. Chem. Soc.* **52**, 1930, p. 775 [100].
- DURAND (M.). — De l'état des tannins dans la cellule végétale. *C. R. Acad. Sc.* **178**, 1924, p. 586 [65].
- EHRlich (F.). — Zur Kenntniss der Pektinstoffe. *Chem. Ztg.* **41**, 1917, p. 197. Bibliographie concernant ses travaux jusqu'en 1937 dans A. G. Norman. (Cf. inf.) [30].
- EHRlich (F.) und KOSMAHL (A.). — Über die Chemie des Pektins der Obst-Früchte. *Bioch. Z. Bl.* **212**, 1929, p. 162 [37].
- EHRlich (F.) und REHORST (K.). — Zur Kenntniss der d-Glycuronsäure. *Ber. d. chem. Gesell.* **58**, 1925, p. 1989 ; **62**, 1929, p. 628 [94].
- EHRlich (F.) und SCHUBERT (F.). — Über Tetra Araban und seine Beziehung zur Tetragalakturonsäure dem Hauptkomplex der Pektinstoffe. *Biochem. Ztschr.* **203**, 1928, p. 343. Über die Chemie der Pektinstoffe Tetragalakturonsäuren und d-Galacturonsäure aus dem Pektin der Zuckerrübe. *Ber. d. Chem. Ges.* **62**, 1929, p. 1974. Über die Chemie der Inkrusten des Flachses. *Biochem. Ztschr.* **169**, 1926, p. 13 [35].
- EHRlich (F.) und R. VON SOMMERFELD. — Die Zusammensetzung der Pektinstoffe der Zuckerrübe. *Biochem. Ztschr.* **168**, 1929, p. 263 [31].
- FELLENBERG (Th von). — Konstitution der Pektinkörper. *Mtt. a. d. gebiete d. Lebensmitt. v. Schw. Gesundheitsamt.* **5**, 1924, p. 17 [33].
- FREMY (E.). — Recherche sur la pectine et l'acide pectique. *Journ. de Pharm. et d. Chimie II^e série*, **26**, 1840, p. 368 [11].
- FRIES (El.). — Systema mycologicum. Upsal, 1821-1832. *Epicrisis systematis mycologici*. Upsal, 1836-1838. *Hymenomycètes europaei*. Upsal, 1874 [61, 88].
- GOEBEL (F.) and WALTER (B.). — The preparation of the Type specific polysaccharide of Pneumococcus. *Journ. of Biolog. Chem.* **89**, 1930, p. 395 [39].
- GUILLERMOND, MANGENOT (G.) et PLANTEFOL (L.). — Traité de cytologie.
- HASENOHRL (R.) und ZELLNER (J.). — Zur Chemie der höheren Pilze. *Monatshft. F. Chem.* **43**, 1922 [63].
- HEEN (E.) Détermination du poids moléculaire de l'acide alginique. *Koll. Ztg.* **83**, 1938, p. 210 [47]. [96].
- HEIDELBERG (M.) and (W.) GOEBEL. The soluble specific substance of Pneumococcus. *Journ. of biol. Chem.* **70**, 1926, p. 613 ; et **74**, 1927, p. 613.
- HEIDELBERGER (M.) and (F. E.) KENDALL. Acides aldobioniques. *Journ. of biol. Chem.* **84**, 1929, p. 639.
- HENDERSON. *Journ. of Am. Chem. Soc.* **50**, 1928, p. 2117.
- HENGLEIN (F.A.) and G. SCHNEIDER. Über die Veresterung von Pektinstoffen. *Ber. d. d. Chem. Gesell.* **69**, 1936, p. 309 [41] [97].
- KRINGSSTAD (H.) et (G.) LUNDE. Radioscopie des filaments étirés de l'acide alginique. *Koll. Ztg.* **83**, 1938, 4202 [76].
- KLAGES und NIEMANN. *Annalen*, **523**, 1936, p. 224 [29-81].

- KLEIN (G.) Handbuch der Pflanzenanalyse. Wien 1932 [26].
- KROBER (E.) und LAJCE. Untersuchung über die Pentosanbestimmungen mittelst der Salzsäurephloroglucinmethode nebst einigen Anwendungen. *Journ. für Landwirtschaft* 1900, p. 357 [74].
- LEFEVRE (K.V.) und TOLLENS. Untersuchungen über die Glycuronsäure, ihre quantitative Bestimmung und ihre Farbenreaktionen. *Ber. Chem. Gesel* **40**, 1907, p. 1513 [17, 69, 73, 99].
- LINK (K.P.) Crystalline d-mannuronic acid. *Sciences* **76**, 1932, p. 396.
- LINK (K.P.) and NIEMANN (K.). Action of weak mineral acids on uronic acids. *Journ. of Am. Chem. Soc.* **52**, 1930, p. 2474.
- LINK (K.P.) and DICKSON (A.D.). The préparation of d-galacturonic acid from lemon pectic. *Journ. of. biol. Chem.* **86**, 1930, p. 491.
- LOHWAG (H.) Zur Entwicklungsgeschichte u. Morphologie der Gastromycétén. *Arch. für Protistenk.* **72**, 1930, p. 214 [89].
- LUTZ (L.). Sur la spécificité de quelques Hymenomycètes lignicoles vis à vis de leur support. *C.R. Acad. Sc.* **180**, 1925, p. 759.
Sur les ferments solubles sécrétés par les Champignons Hymenomycètes : cytolyse de la cellulose. *C.R. Acad. Sc.* **199**, 1934, p. 893. [22].
- MAIRE (R.). Recherches mycologiques et taxonomiques sur les Basidiomycètes. Paris 1902.
Les bases de la classification dans le genre *Russula*. Paris 1910 [4].
- MANGIN (L.). Sur la présence des composés pectiques dans les végétaux. *C.R. Ac. Sc.* 1889, p. 716. Sur les réactifs colorants des substances fondamentales de la membrane. *C.R. Ac. Sc.* 1890, p. 120 ; Sur la callose. *C.R. Ac. Sc.* **110**, 1890, p. 616 ; Sur l'emploi du rouge de ruthénium en anatomie végétale. *C.R. Ac. Sc.* **116**, 1893, p. 633 ; Observations sur la constitution de la membrane des Champignons. *C.R. Ac. Sc.* **117**, 1893, p. 816 [8, 13].
- MARK und MEYER. Der Aufbau der hoch molecularen Naturstoffen. Leipzig 1930 [40].
- MAUBLANC (A.). Les Champignons de France. 3^e édit. 1939. Paris [2, 62, 90].
- MIWA (T.). *Journ. Chem. Soc. Japan*, **51**, 1930, p. 738 [93].
- NANGI (D.R.), (F.J.) PATON and (A.R.) LING. Dosage volumétrique du gaz carbonique. *Journ. of. chem. Soc. ind.* **44**, 1925, p. 253 [32].
- NELSON (E.K.). Acetyl groups in pectins. *Journ. of. Am. chem. Soc.* **48**, 1926, p. 2945 [34].
- NELSON (W.) and (L.H.) CRETCHER. The alginic acid from *Macrocystis pyrifera*. *Journ. of. Am. chem. Soc.* **51**, 1929, p. 1914. The isolation and identification of. d-mannuronic acid and lactone. *Journ. of. Am. chem. Soc.* **52**, 1930, p. 2130. Proprieties of d-mannuronic acid lactone. *Journ. of. Am. chem. Soc.* **54**, 1932, p. 3409 [43].
- NEUBERG und KOBEL. Über die Ausführung der Réaction von Alduronsäuren mit Naphtoresorcine. *Bioch. Ztschr.* **243**, 1931, p. 435.
- NEUHOFF (W.). Gallertpilze. *Ztschr. für Pilzkünde* V., 1923, h. 8. Zytologie und systematische Stellung der Auriculariaceen und Tremellaceen. *Bot Arch.* VIII 1924, p. 250. Koenigsberg. [59].
- NIEMANN (C.E.) SCHOEFFEL and (K.P.) LINCK. Substituted hydrazine derivatives of the hexauronic acids. *Journ. of biol. Chem.* **101**, 1933, p. 337.
- NORMAN (A.G.). The Biochemistry of Cellulose The Polyuronide... Oxford 1937. [27, 55, 56, 71].
- NORRIS and SCHRYVER. *Bioch. Journ.* **19**, 1925, p. 676 ; **23**, 1929, p. 195 [36].
- PAYEN (J.). Recherches biochimiques sur quelques Cyanophycées. Thèse Paris 1937 [25].

- PARKIN (J.). On a reserve carbohydrate wich produces mannose from the bulb of *Lilium*. *Proc. of Cambridge philo. Soc.* 1901, p. 139 [84].
- PERSOON. Synopsis methodica Fungorum. Goettingen 1801.
- PRINGSHEIM und LISS. *Ann.* **32**, 1928, p. 460 [28, 80].
- PROSKURIAKOW (N.J.). Über die Beteiligung des Chitins am Aufbau der Pilzzellwand. *Bioch. Ztschr.* **167**, 1926, p. 68 [19, 76].
- QUELET (L.). Flore mycologique de la France et des pays limitrophes. Paris 1888, Doin [3].
- RENFRED (A.C.) and (L.) CRETCHER. Quince seed mucilage. *Journ. of. biol. chem.* **97**, 1932, p. 503 [50].
- RICARD (P.). Les constituants glucidiques des Algues brunes. Thèse Paris 1930. [23, 42, 92].
- SAND and KLASS. *Journ. of. Am. Chem. Soc.* **51**, 1929, p. 3441 [51].
- SCHOEFFEL und LINK (K.P.). Isolation of α and β d-mannuronic acid. *Journ. of biol. chem.* **95**, 1932, p. 213 ; **100**, 1933, p. 397 [45].
- SCHOLL. — *Monatsh für Chemie* **29**, 1908, p. 1023.
- SCHMIDT (E.) und VOCKE (E.). — Zur Kenntniss der Polyglycuronsäuren. *Ber. Chem. Ges.* **59**, 1926, p. 1585.
- SCHNEIDER (G.) and BOCK (H.). — Über der Konstitution der Pektinstoffen. *Bericht. d. d. Chem. Gesel.* **71**, 1938, p. 1353. [41].
- TANRET (C.). — Recherches sur les Champignons. *Bull. Soc. Chimique.* **17**, 1897, p. 921. Sur les relations de la Callose avec le Fongose. *C. R. Ac. Sc.* **151**, 1910, p. 447 [7, 14].
- TOLLENS (B.). — Über ein einfachen Nachweis der Glucuronsäure mittelst Naphtoresorcinesalzsäure und Aether. *Ber. chem. Gesel.* **41**, 1908, p. 1788.
- TOLLENS (B.). — Handbuch der Kohlhydrate. Leipzig 1914.
- URLANDER (A.) und TOLLENS (B.). — Untersuchung über die Kohlhydrate der Flechten. *Ber. d. d. botan. Ges.* **60**, 1906, p. 247 ; **61**, 1907, p. 407 [15, 84, 101].
- WICHERS und TOLLENS (B.). — *Journ. für Landwirtschaft.* **58**, 1910, p. 238.
- WIENMANN (F.). — Darstellung von d-Glukuronsäuren aus arabischem Gummi. *Ber d. d. chem. Ges.* **62**, 1929, p. 1637. *Bioch. Ztschr.* **236**, 1931, p. 87 [16, 75].
- WINTERSTEIN (E.). — Über ein, in Steinpilz (*Boletus edulis*) erhaltenen Kohlenhydrat. *Ber d. d. chem. Ges.* **25**, 1893, p. 3098. Zur Kenntniss' des in den Membranen der Pilze enthaltenen Bestandteile. *Ztschr. für Phys. u. Chem.* **19**, 1894 p. 521. Über ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct der Pilzellulose. *Ber d. d. chem. Ges.* **27**, 1894, p. 3113. Über zwei aus Polyporus arten darstellbare Kohlenhydrate. *Ber. d. d. chem. Ges.* **28**, 1895, p. 774 [6, 12].
- WISSELINGH (C. van). — Die Zellmembran Berlin 1924. Der Pflanzenanatomie Berlin 1925 [21].
- ZELLNER (J.). — Chemie der hoeheren Pilze. Leipzig 1907. Zur Chemie der hoeheren Pilze. *Monatsh, für Chemie* de 1904 à 1935 ; tomes **25** à **66** ; 23 notes publiées [9, 18, 85].
-

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	
1 Présence de mucilages dans le groupe des <i>Eumycètes</i> .	
2 Historique.	
3 Résumé des résultats récents obtenus dans quelques groupes de Plantes vasculaires et chez les Algues.	
4 Difficultés et intérêt de l'étude des mucilages des Champignons. Programme d'étude	5
PREMIERE PARTIE	
PREMIERE SECTION	
LES MUCILAGES D'AURICULARIA MESENERICA	
CHAPITRE PREMIER. — GENERALITES.	
1 Données systématiques et morphologiques.	
2 Récolte et fixation.	
3 Matière sèche et cendres	23
CHAPITRE DEUXIÈME. — LE MUCILAGE ENTRAINABLE PAR L'ALCOOL ETHYLIQUE.	
1 Epuisements par l'alcool à 95° et 85°.	
2 Epuisements par l'alcool à 75° et à 65°.	
3 Purification et hydrolyse du mucilage.	
4 Identification des produits de l'hydrolyse	31
CHAPITRE TROISIÈME. — LE MUCILAGE ENTRAINABLE PAR L'EAU BOUILLANTE.	
1 Extraction et caractères du mucilage.	
2 Hydrolyse et identification des produits libérés.	
3 Proportion des constituants glucidiques.	
4 Comparaison et hypothèses	47
CHAPITRE QUATRIÈME. — L'HEMICELLULOSE DES MEMBRANES.	
1 Hydrolyse acide des membranes.	
2 Identification du glucose.	
3 Remarque sur l'origine du mucilage	58
CONCLUSIONS	64
DEUXIEME SECTION	
LE MUCILAGE DE TREMELLA MESENERICA	
CHAPITRE UNIQUE.	
1 Généralités systématiques et morphologiques.	
2 Indications sur la composition chimique du mucilage.	
3 Extraction et propriétés du mucilage.	
4 Hydrolyse acide.	
5 Proportion des constituants.	
CONCLUSIONS ET COMPARAISONS	66

DEUXIEME PARTIE

LE MUCILAGE DE LA VOLVE D'ITHYPHALLUS IMPUDICUS

CHAPITRE PREMIER. — GENERALITES.

- 1 Définition systématique.
- 2 Observations morphologiques.
- 3 Récoltes et fixation des volves 81

CHAPITRE DEUXIEME. — EXTRACTION, PURIFICATION ET PROPRIETES.

- 1 Extraction du mucilage.
- 2 Propriétés principales du mucilage brut.
- 3 Purification du mucilage.
- 4 Propriétés principales du mucilage purifié 92

CHAPITRE TROISIEME. — NATURE EXCLUSIVEMENT GLUCURONIQUE DU MUCILAGE PURIFIE.

- 1 Hydrolyse acide.
- 2 Produit unique de l'hydrolyse, sa nature uronique.
- 3 Identification de l'acide glucuronique 100

CHAPITRE QUATRIEME. — LE MUCILAGE NATUREL DE LA VOLVE.

- 1 Algine, *Phalline*, et mucilage naturel de la volve.
- 2 Etude du Phallinate de potassium.
- 3 Etude de l'acidité libre et lactonique.
- 4 Recherche de l'alcool méthylique.
- 5 Recherches des glucides unis au noyau uronique 114

CHAPITRE CINQUIEME. — HYPOTHESE SUR LA CONSTITUTION MOLECULAIRE DU MUCILAGE DE LA VOLVE.

- 1 Schéma quadratique.
- 2 Vérifications.
- 3 Poids moléculaire et schéma moléculaire du mucilage.
- 4 Conclusions 136

CHAPITRE SIXIEME. — CONSTITUTION DES MEMBRANES ET ORIGINE DU MUCILAGE DE LA VOLVE.

- 1 L'hémicellulose mannosique des membranes.
- 2 La chitine des membranes.
- 3 Conclusions concernant l'origine du mucilage de la volve 147

CHAPITRE SEPTIEME. — NOTES SUR L'AUTOLYSE DU MUCILAGE DE LA VOLVE.

- 1 Observations et technique.
- 2 Marche de l'autolyse.
- 3 Produits issus de l'autolyse, conclusions 151

TROISIEME PARTIE

INDICATIONS CHIMIQUES SUR LA NATURE DU MUCILAGE DE QUELQUES AUTRES ESPECES DE CHAMPIGNONS SUPERIEURS

CHAPITRE UNIQUE.

- 1 Méthode.
- 2 Technique des dosages de CO² et de furfurool.
- 3 Résultats concernant neuf nouvelles espèces.
- 4 Conclusions 159

CONCLUSIONS GENERALES 173

BIBLIOGRAPHIE 183

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Pectines. Exposé des travaux établissant l'état actuel
de nos connaissances sur la constitution des pectines.

Vu et approuvé :

Paris, le 17 juillet 1942
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MONTEL.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Gilbert GIDEL.

